

Índice

ANEXO A – GENERALIDADES SOBRE LA MARGARINA Y LA HIDROGENACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL.....	3
ANEXO B – PUESTA EN MARCHA DEL SIMULADOR.....	21
ANEXO C – CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN EN MEDIO SUPERCRÍTICO.....	35
ANEXO D – DETERMINACIÓN DEL MODO DE OPERACIÓN DEL REACTOR.....	49
ANEXO E – COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA Y DETERMINACIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS.....	77





ANEXO A – GENERALIDADES SOBRE LA MARGARINA Y LA HIDROGENACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL

Índice

A.1 – Introducción	3
A.2 – Definición	3
A.3 – Denominación de la margarina	4
A.4 – Composición y aspecto nutricional	4
A.5– Análisis de las margarinas existentes en el mercado	7
A.6 – Los ácidos grasos	9
A.7 – Ventajas del uso de la margarina sobre la mantequilla	10
A.8 – Hidrogenación del aceite de girasol	12
A.8.1 – Hidrogenación del aceite de girasol	12
A.8.2 – Hidrogenación de aceite por el proceso convencional	13
A.8.3 – Hidrogenación de aceite en medio supercrítico	13
A.9 – Efectos del isómero <i>trans</i>	15
A.10– Legislación	17
A.11 – Bibliografía	19





A.1 – Introducción

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

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

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

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

En este proyecto se estudia la hidrogenación en condiciones supercríticas de aceite de girasol, por lo tanto en los apartados siguientes se describen las características y aspectos más importantes de la margarina.

A.2 – Definición

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



A.3 – Denominación de la margarina

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

- Margarina $\frac{3}{4}$ (si tiene entre un 60 y un 62% de grasa)
- Materia grasa para untar (si tiene entre un 42 y un 55% de grasa).
- Margarina grasa para untar enriquecida con vitaminas (A, D, E, B2), minerales (calcio), fibra o fitoesteroles.

A.4 – Composición y aspecto nutricional

Los ingredientes de la margarina son:

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

En una dieta equilibrada los lípidos han de aportar el 30% de la energía. Una tercera parte de esta cantidad ha de ser de ácidos grasos saturados, la otra tercera parte insaturados y la última poliinsaturados. Es conveniente que entre el 2 y el 6% de estos ácidos grasos sea ácido linoleico. Los aceites vegetales que se utilizan como materia



prima para elaborar margarina contienen ácidos grasos saturados, como el esteárico, y ácidos grasos insaturados como el oleico o el linoleico. Éste último es un ácido graso esencial, ya que nuestro organismo lo necesita y no lo puede sintetizar, por lo tanto es necesario tenerlo en nuestra dieta. Los ácidos grasos insaturados son más saludables para el organismo que los saturados, que se consideran perjudiciales. Se tiene la mala suerte que el proceso de hidrogenación de las margarinas causa una pérdida nutritiva respecto a la materia primera, ya que se pierden ácidos grasos esenciales como el linoleico, y se forman los ácidos *trans* (ácido elaidico), que son menos saludables y del todo prescindibles. El linoleico es un ácido graso esencial, pero en cambio el ácido graso saturado, es utilizado únicamente por nuestro organismo como fuente de energía.

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

A continuación Tabla A.1 muestra la composición nutritiva media (por 100 gramos de porción comestible de margarina):

Tabla A.1 – Composición nutritiva media

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



A.5– Análisis de las margarinas existentes en el mercado

A continuación se muestra el estudio de algunas margarinas existentes en el mercado, realizada por la Revista Consumer [2]. El estudio siguiente analiza ocho margarinas: Vita, Margen, Artúa, Flora, Natacha, Tulipán y Holland. La denominación es correcta en todos los casos excepto en el caso de Ligeresa, que se presenta como “Margarina vegetal ligera” en vez de hacerlo como “Materia grasa para untar 42% MG”, y en el caso de Tulipán que se vende como “Margarina de tres cuartos” siendo su contenido de grasa del 63%.

Este análisis demuestra que actualmente las margarinas son más saludables que las de hace unos años, ya que ha disminuido el contenido en ácido *trans*. Para calcular la cantidad de grasas insaturadas en cada margarina se ha sumado el porcentaje de grasas monoinsaturadas y poliinsaturadas y se ha restado el valor del ácido *trans*, que aunque se encuentra incluido dentro de los insaturados no tiene mismo valor biológico y nutritivo. El contenido medio de insaturados de estas margarinas es del 69%, considerando que el *trans* se comporta como saturado.

Para relacionar la cantidad de insaturados con la de saturados se calcula el índice AGI/AGS (ácidos grasos insaturados/ácidos grasos saturados). Cuanto más alto sea este índice, más saludable es dicha composición en grasas. La relación media entre insaturados y saturados de este análisis es de 2.3, un valor mucho más alto que el de la manteca que es de 0.6. Las margarinas más saludables son Holland, Flora y Natacha y la menos saludable es Ligeresa. A continuación se presenta una tabla comparativa con las principales características de estas margarinas así como su composición en grasas.



Tabla A.2 – Características de algunas margarinas existentes en el mercado.

Característica	VITA	MARGET	FLORA	TULIPAN	NATACHA
Precio (€/Kg)	3	1.3	3.2	2.8	2
Denominación etiqueta	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Materia grasa vegetal para untar
Denominación legal	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Margarina 3/4	Materia grasa*	Materia grasa*
Peso neto (g)	498	499	252	250	502
Peso neto declarado (g)	500	500	250	250	500
Humedad (%)	39	39	36	37	44
Grasas (%)	60	60	62	63	55
% Oleico	0.35	0.37	0.40	0.40	0.31
Sal (%NaCl)	0.49	0.51	0.31	0.31	0.52
Ácidos grasos saturados (%)	30	31	27	30	27
Ácidos grasos monosaturados (%)	25	28	24	23	24
Ácidos grasos poliinsaturados (%)	45	42	49	47	49
Ácidos grasos insaturados totales (%)	69.2	69.1	72.2	69.5	72.2
Ácido sórbico (ppm)	2.3	2.2	2.6	2.3	2.6
Relación saturados/insaturados (1)	865	755	846	855	465
Aportación acalórica (Kcal/100g) (2)	551	545	540	553	---

(*) Materia grasa. Nombre completo: Materia grasa vegetal para untar.

(1) Relación insaturados/saturados (%ácidos grasos insaturados/ %ácidos grasos saturados)

(2) Aportación acalórica. Dato recogido en el envase.



A.6 – Los ácidos grasos

Los aceites y las grasas comestibles se componen principalmente de triglicéridos (ésteres de 3 ácidos grasos monocarboxílicos y glicerol, Figura A.3). Así, los ácidos grasos se encuentran con varias formas isómeras [3]. Los ácidos grasos saturados se caracterizan por la ausencia de doble enlace en su cadena, mientras que los ácidos grasos insaturados se caracterizan por la presencia de dobles enlaces en su cadena y así se encuentran con dos tipos de isómeros: de posición y geométricos. La isomerización geométrica hace referencia a la posición de los grupos *cis* y *trans*, Figura A.4. En el caso de un isómero *trans*, el doble enlace bloquea la rotación de la molécula.

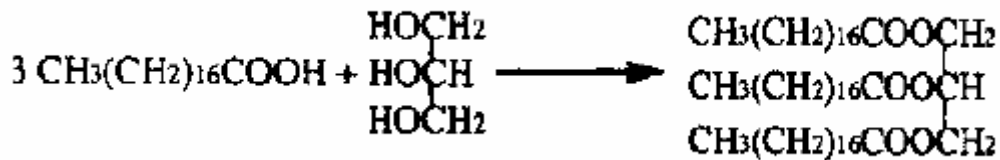


Figura A.3 – Composición de los triglicéridos. Caso del triesteárico [4]

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

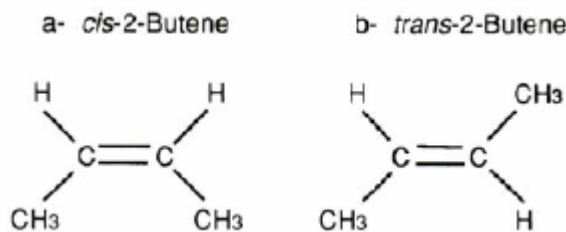


Figura A.4 – Isómeros *cis* y *trans*. [4]

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



de lípidos en el hígado y disminuyen el contenido de ácido araquidónico y son fácilmente absorbidos y metabolizados [4]. Los ácidos grasos saturados provocan una elevación del nivel de colesterol en los consumidores [5].

A.7 – Ventajas del uso de la margarina sobre la mantequilla

La principal ventaja del consumo de margarina reside en los beneficios que aporta para la salud. Los estudios realizados sobre este tema han concluido que está teniendo lugar un aumento de colesterol en las poblaciones que consumen preferentemente mantequilla. Este hecho puede ser atenuado por el consumo de margarina, ya que se ha comprobado que el consumo de ésta en la población mundial está relacionado con la disminución del consumo de mantequilla. Además, la margarina tiene un precio inferior a la mantequilla, lo que acelera esta tendencia. A continuación, presentamos un gráfico describiendo la evolución del consumo de margarina y mantequilla en los Estados Unidos:

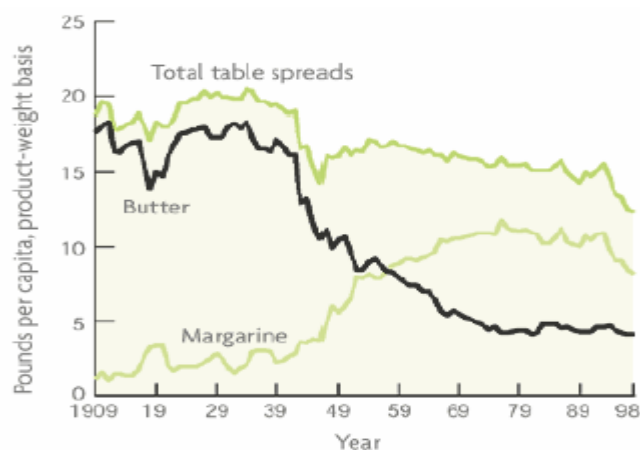


Figura A.5 – Evolución del consumo de margarina y mantequilla en los Estados Unidos.

[6]

Los componentes de la margarina y la mantequilla que provocan una elevación del nivel de colesterol como los ácidos grasos *trans* y los ácidos grasos saturados no están presentes en las mismas cantidades para los dos productos. La Tabla A.3 muestra las diferencias en ambos productos:



Tabla A.3 – Comparación de las composiciones en grasa entre la mantequilla y la margarina. [7]

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

En el caso de la margarina procedente de aceite vegetal, los ácidos grasos *trans* y saturados ya forman parte del aceite de origen, pero también se forman por la reacción de hidrogenación del aceite. Así, la reacción de hidrogenación del aceite es una fase muy importante de la fabricación de la margarina ya que fija en cierto modo el grado de calidad del producto en términos de salud. Dinamarca es el único país en el mundo donde el Ministerio de Sanidad limitó el contenido de *trans* en las grasas alimenticias a un 2% en peso [4].



A.8 – Hidrogenación del aceite de girasol

A.8.1 – Hidrogenación del aceite de girasol

En el caso de los aceites, la reacción de hidrogenación (Figura A.6) consiste en saturar los dobles enlaces de los ácidos grasos en presencia de un metal que cataliza la reacción [3]. Esta operación provoca una elevación del punto de fusión del aceite, es decir su endurecimiento.

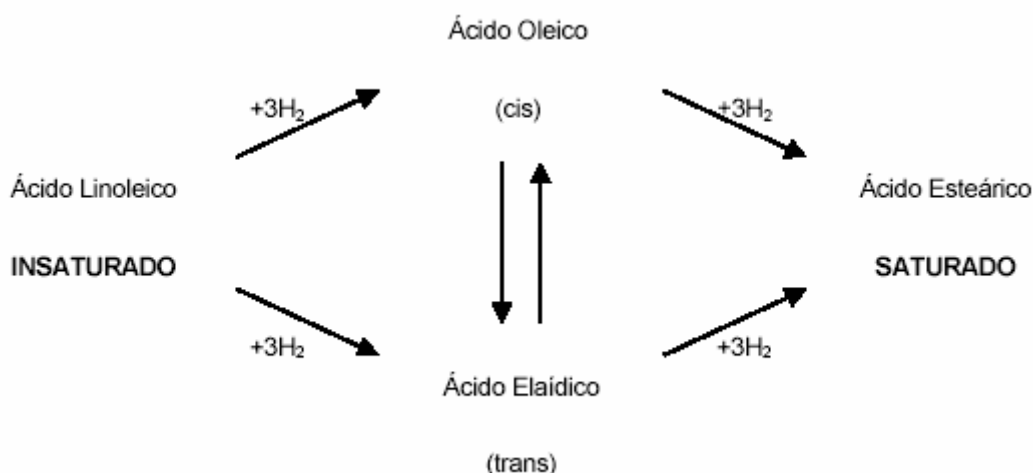


Figura A.6 – Hidrogenación del aceite de girasol

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



A.8.2 – Hidrogenación del aceite por el proceso convencional

Este proceso consiste en llevar la reacción de hidrogenación en trifásico: el sólido (catalizador), el solvente (líquido) y el hidrógeno (gas). El reactor a utilizar debe ser un reactor discontinuo agitado, aunque a menor escala se puede usar también en continuo. Como catalizador se suele utilizar níquel. La reacción de hidrogenación de aceites vegetales se desarrolla a temperaturas entre 127°C y 190°C a presiones comprendidas entre 0.5 y 5 bar [3], [4]. La presencia de estas diferentes fases físicas conduce a resistencias físicas al transporte de materia, de modo que se forman perfiles de concentraciones como muestra la Figura A.7. Dado que la reacción tiene lugar solamente cuando el hidrógeno está en contacto con el aceite y cuando los dos son absorbidos en la superficie del catalizador, la pobre solubilidad del hidrógeno en el aceite conduce a reacciones lentas. En consecuencia, se pueden encontrar en el mercado aceites parcialmente hidrogenados con un contenido en ácidos grasos *trans* de 30 – 40% [4].

A.8.3 – Hidrogenación de aceite en medio supercrítico

Este proceso consiste en llevar la reacción de hidrogenación en medio bifásico: el sólido (el catalizador) y el fluido supercrítico (mezcla del aceite con el solvente y el hidrógeno). A nivel de laboratorio se debe utilizar para esta reacción un reactor continuo, con solvente, cosolvente y catalizador. El rango de temperatura y presión es objeto de estudio en este proyecto según el solvente usado. La eliminación de las fases gas y líquido conduce a la anulación de la resistencia física al transporte de materia correspondiente. Así, se forman perfiles de concentraciones como muestra la figura siguiente:



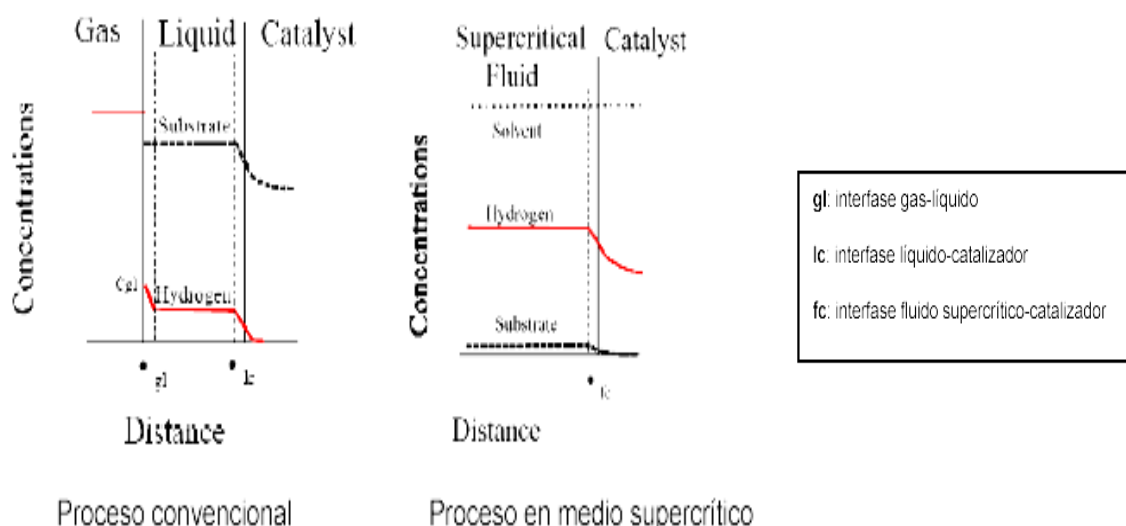


Figura A.7 – Comparación de los perfiles de concentraciones entre el proceso convencional y el proceso en medio supercrítico [4].

Gracias a la solubilidad del hidrógeno en el aceite, podemos disminuir de manera considerable la cantidad de ácidos grasos *trans* en los aceites hidrogenados (Tabla A.4).

Tabla A.4 – Comparación entre el proceso convencional y en medio supercrítico [8].

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

*Condiciones experimentales: 120°C, 0.02 % (en masa), catalizador Ni, 250 psi H₂, 250 psi CO₂.

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



A.9 – Efectos del isómero *trans*

Las consecuencias para la salud de la ingestión de ácidos de grasos *trans* no están claramente definidas en la literatura. A pesar de ello, se han realizado muchos estudios sobre el tema y hay bastantes publicaciones que evidencian la creciente preocupación de algunas organizaciones y personas relacionadas con la salud humana y la alimentación. A continuación se explican algunas características.

Los efectos de la presencia de ácidos grasos *trans* en aceites y grasas fueron estudiados por el Comité Especial de la Salud de Canadá, y se llegó a las siguientes conclusiones [9][10][11]:

- Aumentan los síntomas de deficiencia de ácidos grasos esenciales.
- Tienen propiedades parecidas a las de los ácidos grasos saturados (como las propiedades arterogénicas).
- Pueden aumentar el peso de los riñones y el nivel de lípidos en el hígado. Disminuyen el contenido en ácido araquidónico.
- Son fácilmente absorbidos y metabolizados por el organismo.

La mayor parte de los ácidos grasos *trans* son transportados e incorporados a los tejidos de la misma manera que los isómeros *cis*. Aún así, existen algunas diferencias en el grado de incorporación de los triglicéridos y de la velocidad con la que se metabolizan. Su incorporación en los tejidos depende de su concentración, de la duración de la dieta, del tipo de tejido y del isómero. Según este estudio, la ingestión insuficiente de ácido linoleico, con la presencia de gran cantidad de isómero *trans*, puede ocasionar cambios metabólicos, haciendo que los ácidos grasos no esenciales formen prostaglandinas, los efectos de las cuáles son imprevisibles y desconocidos. Así pues, los ácidos grasos *trans* no tienen efectos adversos específicos siempre y cuando el ácido linoleico se encuentre en una concentración suficiente en la dieta [3].



Por otra parte, el catedrático de Salud Pública de la Universidad de Harvard, Walter Willett, y su grupo de investigadores analizaron los ácidos grasos *trans* y publicaron sus conclusiones en el New England Journal of Medicine [12], y en diferentes medios de comunicación norteamericanos como en el Boston Globe, New York Times y Philadelphia Inquirer, y también en la prensa española, El Mundo [13]. Este estudio fue realizado practicando un seguimiento exhaustivo de las dietas de 80.082 enfermeras desde el año 1976. Las que ingerían mayor cantidad grasas vegetales hidrogenadas tenían el doble de posibilidades de sufrir un infarto de miocardio. Según los cálculos más de 30.000 personas sólo en Estados Unidos podrían morir anualmente debido a las grasas *trans*.

La opinión del Dr. Willet se encuentra respaldada por la de Tom Sanders, catedrático del King's College de Londres, que coincide en destacar que el efecto de los ácidos grasos *trans* sobre los niveles de colesterol en la sangre son más nocivos que la de los ácidos grasos saturados. La razón es que las grasas saturadas aumentan los índices de HDL (“colesterol bueno”, evita las enfermedades cardíacas), mientras que las grasas *trans* lo bajan, al mismo tiempo que aumentan los índices de triglicéridos y de LDL (“colesterol malo”, responsable de la acumulación de depósitos grasos en las arterias, producen un endurecimiento de éstas y dan lugar a la arteriosclerosis. Las grasas *trans* se fijan a las membranas de las células y debilitan su estructura protectora, interfiriendo en el transporte de minerales y otros nutrientes. Esto hace que con el tiempo se produzca un empobrecimiento de las funciones orgánicas del sistema inmune, disminuyendo la resistencia de nuestro cuerpo ante enfermedades. [14]

Aunque no podamos sacar conclusión clara de los efectos de la ingestión de los ácidos *trans*, una disminución de éstos en nuestra dieta parece recomendable.

A.10 – Legislación

Desde el año 1957 varios investigadores científicos han estado intentado informar a la comunidad médica y a los consumidores en general del potencial riesgo derivado de una alta concentración en nuestra dieta de las grasas *trans*. En la década de los 70 y 80 se intentó alertar al Congreso de Estados Unidos y a diferentes departamentos



gubernamentales sobre la creciente preocupación respecto a la relación encontrada entre el alto consumo de estas grasas y aceites hidrogenados y la existencia de enfermedades cancerígenas y coronarias. Aún así, la industria alimenticia encontró rápidamente aliados que pusieron en duda estas investigaciones, formados mayoritariamente por asociaciones de comerciantes, como la Asociación de Productores de Margarina, Asociación de Productores de Comestibles, el Consejo Internacional de Información Nutricional (IFIC) y la Asociación Americana del grano de Soja [14].

A la lucha de las asociaciones de comerciante contra la regulación de los “ácidos grasos y *trans*” se sumaron algunas asociaciones de consumidores, como por ejemplo El Centro para la Ciencia para el Interés Público (CSPI). El CSPI ha hecho una petición a la FDA (Foods and Drug Administration) para que regule el etiquetaje de productos alimenticios respecto a las grasa saturadas y *trans*, con la finalidad de que estos últimos aparezcan bajo la denominación de “grasas saturadas”. La FDA, que forma parte del Department of Health and Human Services (equivalente al Ministerio de Sanidad Español en EEUU) parece mostrarse partidaria de la propuesta [14].

El comité de expertos del CODEX ALIMENTARIUS (órgano consultivo de la FAO.OMS) se encuentra inmerso en un debate sobre el tema de poner el contenido de ácidos *trans* en el etiquetaje nutricional. La Unión Europea se muestra a favor de poner al abasto del consumidor esta información. [15]. Pero de momento el único país del mundo que ha impuesto una limitación legal a la cantidad de ácidos grasos *trans* en los alimentos es Dinamarca. El Ministro danés de Sanidad Mariann Fischer Boel anunció en mayo del 2003 una nueva regulación interna que impedirá comercializar en este país alimentos que contengan más de un 2% en ácidos grasos *trans*. De acuerdo con estas regulaciones danesas sólo puede haber un 2% en ácidos grasos *trans* en las grasas utilizadas en los alimentos procesados. Actualmente el límite máximo recomendado es del 10% [8]. Por lo que respecta a España, la opinión pública no parece estar sensibilizada con el tema y por lo tanto no parece ser que un futuro inmediato se planteen soluciones como las de Dinamarca [15].



A.11 – Bibliografía

[1] REAL DECRETO 1011/1981, *Reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de grasas comestibles (animales, vegetales y anhidras), margarinas, minarinas y preparados grasos*. 10 Abril de 1981.

[2] [<http://www.RevistaConsumer.es>, N°48, Octubre 2001]

[3] AJZENBERG N. *Información Tecnológica: Introducción a la hidrogenación de aceite y su implementación en un proceso supercrítico: caso del aceite de girasol*. Grasas y Aceites . Vol. 53. Fasc. 2 , 2002, p.229-238.

[4] RAMÍREZ RANGEL E. *Contribution to the Study of Heterogeneous Catalytic Reactions in SCFs: Hydrogenation of Sunflower Oil in Pd Catalysts at Single-Phase Conditions*. Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya. Diciembre 2005.

[5] Organización Mundial de la Salud. *Grasas y aceites en la nutrición humana*. Consulta FAO/OMS de expertos. (Estudio FAO Alimentación y Nutrición – 57) Roma, 1997.

[6] [<http://www.webexhibits.org>, Enero 2007]

[7] Andrews University Nutrition Department, General Conference Nutrition Council.2002

[8] Jerry W. King*, Russell I. Holliday, Gary R. List, and Janet M. Snyder. *Hydrogenation of vegetable Oils Using Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen* Food Quality and Safety Research Unit, NCAUR, ARS, USDA, Peoria, Illinois 61604 Paper no. J9724 in IAOC.S 78, 107–113 (February 2001).



- [9] BARRERA-ARELLANO, D. Y BLOCK, J.M., Ácidos grasos *trans* en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. *Grasas y aceites*, 44, (4-5), 286-293, (1993).
- [10] 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.
- [11] COENEN, J.W.E. Hydrogenation of edible oils and fats. *Dev.Food Sci.* 11, 369-391, 1985.
- [12] WALTER WILLET, *England Journal of Medicine*, 337, 1491-1497, 20 de noviembre de 1997.
- [13] Suplemento Salud y Medicina, *El Mundo*, 20 de noviembre de 1997.
- [14] BERNABÉ RICO HERRERA, Efecto de la globalización del Derecho en los "ácidos grasos *trans*", www.filosofiyderecho.com.
- [15] www.calidadalimentaria.com. Grupo Cayacea. Noticias Mayo 2003



ANEXO B – PUESTA EN MARCHA DEL SIMULADOR**Índice**

B.1 – Introducción	3
B.2 – Pasos Previos	4
B.3 – Tipo de Simulador	5
B.4 – Propiedades Termodinámicas	6
B.5 – Entrada de los Componentes. Crear Componentes.	6
B.6 – Especificar Corriente de Entrada	10
B.7 – Equipos	11
B.7.1 – El Reactor: flujo pistón y CSTR.	11
B.7.2 – Absorbedor	12
B.7.3 – Bomba	12
B.7.4 – Válvula	12
B.7.5 – Turbina	12
B.7.6 – Mixer y Split	13
B.7.7 – Compresor	13
B.7.8 – Intercambiadores de Calor	13
B.7.9 – Columna de Destilación	13
B.8 – La cinética	14
B.9 – Herramientas	15
B.9.1 – Utilidades	15
B.9.2 – Análisis de Sensibilidad	15
B.10 – Bibliografía	16





B.1 – Introducción

Aspen es un simulador muy potente que resuelve los balances de materia y energía, además de tener numerosas herramientas de optimización y de análisis de sensibilidad. En este anexo se explica como se han introducido los datos en el simulador y como funcionan algunas de las herramientas más útiles que se han usado en este proyecto.

La tecla “Next” del simulador nos guía a través de los campos que el simulador necesita para empezar la simulación. Cuando están todos los campos con los datos del problema se enciende la tecla “Play” y ya se puede empezar la simulación.

Para cualquier tipo de duda, el usuario puede usar la tecla “F1” del teclado, y aparece un listado con los temas de ayuda que dispone Aspen.

Los pasos imprescindibles para llevar a término la simulación del proyecto son los siguientes:

1. Pasos Previos.
2. Tipo de Simulador.
3. Propiedades Termodinámicas.
4. Especificar componentes. Crear componentes.
5. Especificar Corrientes de Entrada.
6. Equipos.
7. La Cinética.

En cuanto a las herramientas disponibles, se han usado las siguientes, son prescindibles, pero ayudan en la realización de la simulación:

1. Utilidades
2. Análisis de Sensibilidad



B.2 – Pasos Previos

Antes de empezar a simular y a usar las herramientas es necesario definir bien el ámbito en el que se va a trabajar, es decir, cómo queremos que Aspen nos presente los resultados, cómo queremos nosotros introducir los datos. Para ello se han de seguir los siguientes pasos:

Setup→ Specifications

En este apartado se decide en qué sistema se quieren las unidades (pueden entrar los datos en unas unidades y obtener los resultados en otras) y también la base de trabajo: en moles, volumen o masa. Es posible crear un propio sistema de unidades, para ello:

Setup→Unit–Sets→New

No obstante, para introducir los datos se pueden cambiar las unidades en cada caso, el inconveniente es que es más engorroso.

El simulador proporciona muchos datos de salida, si no se quiere una tabla interminable con datos innecesarios, se puede decidir que datos se quieren ver por pantalla. Para ello:

Setup→Report Options

B.3 – Tipo de Simulador

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



B.4 – Propiedades Termodinámicas

Para resolver los balances se necesitan las propiedades termodinámicas de los compuestos así como los parámetros de interacción binaria. Para obtenerlos, hay que seleccionar cómo queremos que se obtengan (NTRL, RK–Aspen, UNIFAC...). Se selecciona el paquete de propiedades que queremos usar de manera general, pero también existe la posibilidad de poder usar unas ecuaciones diferentes en un equipo determinado.

B.5 – Entrada de los Componentes. Crear Componentes.

Aspen tiene una base de datos bastante grande, sin embargo, los triglicéridos que se usan en este proceso no aparecen. Para poder trabajar con dichos componentes, habrá que introducir ciertas propiedades de las sustancias. Cuantos más datos se introduzcan, más datos generará Aspen.

Primero hay que introducir los componentes que intervendrán en el proceso. Para eso hay que ir a *Components* e introducir el nombre de la sustancia en la columna ID. Si lo reconoce aparecerá la fórmula molecular, si no lo reconoce nos indicará que se trata de un compuesto *Convencional* pero no se llenará el campo con la fórmula molecular. En este último caso habrá que crear el componente. Para crear el componente es necesario introducir la estructura molecular, y los datos disponibles. Mediante correlaciones, el simulador nos proporciona todos los datos que pueda calcular. Para estimar propiedades hay que salir del modo Flowsheet, y acceder al de “Property Estimation” (estimación de propiedades).

En el Anexo F se verifican los datos generados por el simulador y su validez.

Para introducir la estructura se han de seguir los siguientes pasos:

Properties→Molecular Structure→General



La Tabla B.1 muestra la tabla que hay que llenar para el trigliceril elaidato, con el resto de componentes se procede de forma análoga.

Tabla B.1– Entrada de la estructura molecular del trigliceril elaidato en Aspen

Átomo 1		Átomo 2		Enlace	Átomo 1		Átomo 2		Enlace
1	C	2	O	S	33	C	32	C	S
2	O	3	C	S	34	C	33	C	D
3	C	5	C	S	35	C	34	C	S
4	O	3	C	D	36	C	35	C	S
5	C	6	C	S	37	C	36	C	S
6	C	7	C	S	38	C	37	C	S
7	C	8	C	S	39	C	38	C	S
8	C	9	C	S	40	C	39	C	S
9	C	10	C	S	41	C	40	C	S
10	C	11	C	S	42	C	41	C	S
11	C	12	C	S	43	C	22	C	S
12	C	13	C	D	44	O	43	C	S
13	C	14	C	S	45	C	44	O	S
14	C	15	C	S	46	O	45	C	D
15	C	16	C	S	47	C	45	C	S
16	C	17	C	S	48	C	47	C	S
17	C	18	C	S	49	C	48	C	S
18	C	19	C	S	50	C	49	C	S
19	C	20	C	S	51	C	50	C	S
20	C	21	C	S	52	C	51	C	S
22	C	1	C	S	53	C	52	C	S
23	O	22	C	S	54	C	53	C	S
24	C	23	O	S	55	C	54	C	D
25	O	24	C	D	56	C	55	C	S
26	C	24	C	S	57	C	56	C	S
27	C	26	C	S	58	C	57	C	S
28	C	27	C	S	59	C	58	C	S
29	C	28	C	S	60	C	59	C	S
30	C	29	C	S	61	C	60	C	S
31	C	30	C	S	62	C	61	C	S
32	C	31	C	S	63	C	62	C	S



La primera columna corresponde al número del átomo en la cadena, la segunda columna al tipo de átomo, la tercera columna indica a quién está unido el átomo de la primera columna y la cuarta columna indica si el enlace es simple(S), doble (D) o triple (T).

Hay que rellenar una tabla como la Tabla 1 para cada componente que no pertenezca a la base de dato de Aspen.

El segundo paso es introducir los datos disponibles:

Properties→Parameters→Pure Component→New→Scalar

Tabla 2. Datos termodinámicos disponibles [2].

	Tripalmitina	Triestearina	Trioleina	Trilinoleina	Trielaidato
T_B (K)	799	816	783	796	783
T_C (K)	889	900	867	884	867
P_C (bar)	5,09	4,58	4,82	5,07	4,82
V_C (cm³/mol)	2920	3250	3130	3010	3130
ω	1,67	1,73	1,73	1,73	1,73
Z_C	0,201	0,199	0,209	0,208	0,209

A partir de aquí y mediante correlaciones Aspen genera el máximo número de parámetros a partir de lo disponible.



B.6 – Especificar Corriente de Entrada

Con todos los componentes especificados se caracteriza la corriente de entrada en el reactor.

Streams → Nombre de la corriente de Entrada → Input

Se especifica: temperatura, presión y flujo de la corriente, así como las fracciones en masa, volumen o mol de los componentes.

B.7 – Equipos

B.7.1 – El Reactor: flujo pistón y CSTR.

Aspen tiene diferentes modelos de reactor (estequiométrico, de Gibbs...). Como en este proyecto se dispone de las constantes cinéticas (encontradas experimentalmente [3]), los modelos a utilizar son el reactor de flujo pistón y el reactor de mezcla perfecta. Se descarta el reactor discontinuo, puesto que la producción se quiere llevar a gran escala y de manera continua.

Reactor Flujo Pistón

Para el reactor de flujo pistón isotérmico hay que introducir simplemente la presión a la que opera el reactor y la temperatura en el interior del reactor, “Reaction with specified Temperature”. Para el reactor adiabático se marca la opción “Adiabatic Reactor”. En “Configuration” se puede especificar el volumen del reactor (longitud y diámetro), así como el número de tubos del reactor.



Reactor de Mezcla Perfecta

Se puede escoger entre especificar el volumen o el tiempo de residencia. El tiempo de residencia que utiliza Aspen es el de la fase fluida y no el del catalizador que es el que se usa normalmente en este proyecto. Si queremos que opere de manera isotérmica hay que marcar “Temperature” y especificar la temperatura a la que se quiere que trabaje el reactor. Para el reactor adiabático, se marca “Heat Duty” y se pone un cero, con lo cual el calor intercambiado es nulo.

Para acabar de especificar el reactor hay que marcar la opción de catálisis y poner la masa de catalizador así como la porosidad del lecho.

B.7.2 – Absorbedor

Para definir el absorbedor, se coge una columna RadFrac y se le impone que no haya ni condensador ni evaporador. El líquido entra por el plato superior y el vapor por el plato inferior, con lo cual por cabezas obtenemos vapor y por colas un líquido. La presión del absorbedor es la de descarga de las bombas.

El modelo RadFrac es estándar para todas las operaciones de separación que suceden en un cilindro (absorbedor, columna de destilación con platos, columna de destilación con relleno, etc.). Para cada una de ellas se especifican una variables u otras.

B.7.3 – Bomba

Hay diferentes maneras de especificar una bomba: dando la presión a la salida, el incremento de presión que se precisa, o la energía que se le aporta. Como lo que queremos en este proceso es dar una determinada presión, se indica la presión de salida. También se puede especificar el rendimiento de la máquina. Aspen da la opción de introducir la curva característica de la bomba.



B.7.4 – Válvula

Para la válvula sólo es necesario dar la presión a la salida. También es posible introducir los valores de los parámetros que definen la válvula.

B.7.5 – Turbina

Para especificar la turbina se hace igual que con la bomba, la única diferencia es que hay que indicar que la presión disminuye.

B.7.6 – Mixer y Split

Son módulos de mezcla (Mixer) o separación (Split) de corrientes. Para el mixer las presiones de las diferentes corrientes han de ser parecidas, sino, no es posible mezclar. Para el Split hay que indicar qué fracción del flujo de entrada sale por cada una de las diferentes corrientes de salida.

B.7.7 – Compresor

El compresor se especifica igual que una bomba. Se puede decir que sea isoentrópico. Si se introduce por error un líquido en el compresor, el simulador nos dará un aviso de error.

B.7.8 – Intercambiadores de Calor

Se ha de especificar la temperatura a la cual se quiere el fluido a la salida del intercambiador, así como su presión. Otras especificaciones son: incremento de temperatura y calor a añadir o retirar. Un cálculo más preciso del intercambiador de calor permite encontrar el área necesaria para llevar a cabo la transferencia, para ello hay que conocer el coeficiente de transmisión de calor global.



B.7.9 – Columna de Destilación

Se especifica el tipo de condensador y de hervidor que se quiere (total, parcial...), así como la relación de reflujo en diferentes bases (molar, másica y en volumen). El plato en el que se desea la entrada, salidas laterales, número de platos, presión en el condensador... Se usa el modelo RadFrac antes comentado, para la resolución de la columna.

B.8 – La cinética

Hay que definir las reacciones que se dan en el reactor, para ello se usa el apartado de Aspen para tal oficio, para ello:

Reactions → Reactions → New

Aspen dispone de diferentes modelos cinéticos (Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW), PowerLaw...). Para PowerLaw la expresión viene dada por la ecuación Ec. B.1:

$$r = \left[k_0 \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \right] \times [DrivingForce] \quad \text{Ec. B.1}$$

E_a : es la energía de activación.

k_0 : es el factor preexponencial.

T_0 : es la temperatura de referencia. Temperatura a la que se ha calculado experimentalmente la constante de velocidad.

r : es la velocidad cinética.

$$DrivingForce = \prod_{i=1}^n [C_i]^{a_i} \quad \text{Ec. B.2}$$

Se puede usar ésta expresión dando $n=0$ y no poner ningún valor de T_0 en el simulador,



con lo cual la ecuación Ec. B.1 se reduce a:

$$r = \left[k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \right] \times [DrivingForce] \quad \text{Ec. B.3}$$

Los datos de que se dispone son las constantes cinéticas de cada reacción, la energía de activación y las temperaturas a las que se han calculado dichas constantes.

B.9 – Herramientas

B.9.1 – Utilidades

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

B.9.2 – Análisis de Sensibilidad

Una herramienta disponible en Aspen es la de análisis de sensibilidad, se accede de la siguiente manera:

Model Analysis Tools → Sensitivity → New

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



B.10 – Bibliografía

[1] Aspen Plus User Guide, Chapter 7. *Physical Property Methods*, gives similar, more detailed guidelines for choosing a property Method. 2005 Aspen Tech.

[2] Sans Solí, J. y Camps Hernán Pérez, S. *Hidrogenació d'oli en condicions supercrítiques: estudi cinètic i disseny de la planta industrial*. Abril 2004.

[3] Ramírez, E., Recasens, F., Fernández, M., and Larrayoz, M. A. *Sunflower oil hydrogenation on Pd/C in SC propane in a continuous recycle reactor*. AIChE Journal, July 2004. Vol.50, No.7.





ANEXO C – CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN EN MEDIO SUPERCRÍTICO

Índice

C.1 – Introducción	3
C.2 – Características de la mezcla reaccionando	3
C.2.1 – El solvente supercrítico	3
C.2.2 – Condición de fase única	4
C.3 – Cinética de la reacción	7
C.3.1 – Esquema cinético	7
C.3.2 – Ecuaciones de cinética	9
C.3.3 – Valores de las constantes de cinética	10
C.3.4 – Velocidad de reacción por componente	11
C.4 – Seguimiento de la reacción	12
C.5 – Bibliografía	14





C.1 – Introducción

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

C.2 – Características de la mezcla reaccionando

C.2.1 – El solvente supercrítico

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

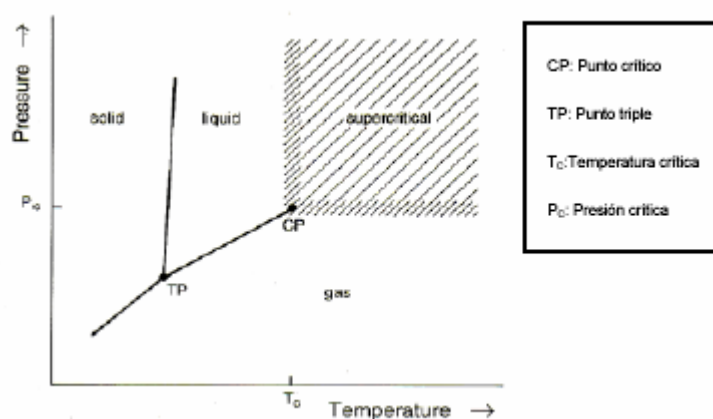


Figura C.1 – Definición del estado supercrítico para un componente puro [1].

Las propiedades del fluido en estado supercrítico son diferentes de las del líquido y del



gas y es muy fácil modificar de manera importante su densidad y correlativamente su poder solvente modificando su presión y/o su temperatura. Estas propiedades hacen de los fluidos supercríticos unos solventes con “una geometría variable”: son solventes excelentes en condiciones supercríticas y muy malos en el estado de gas comprimidos. En nuestro caso, utilizaremos propano como solvente.

C.2.2 – Condición de fase única

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

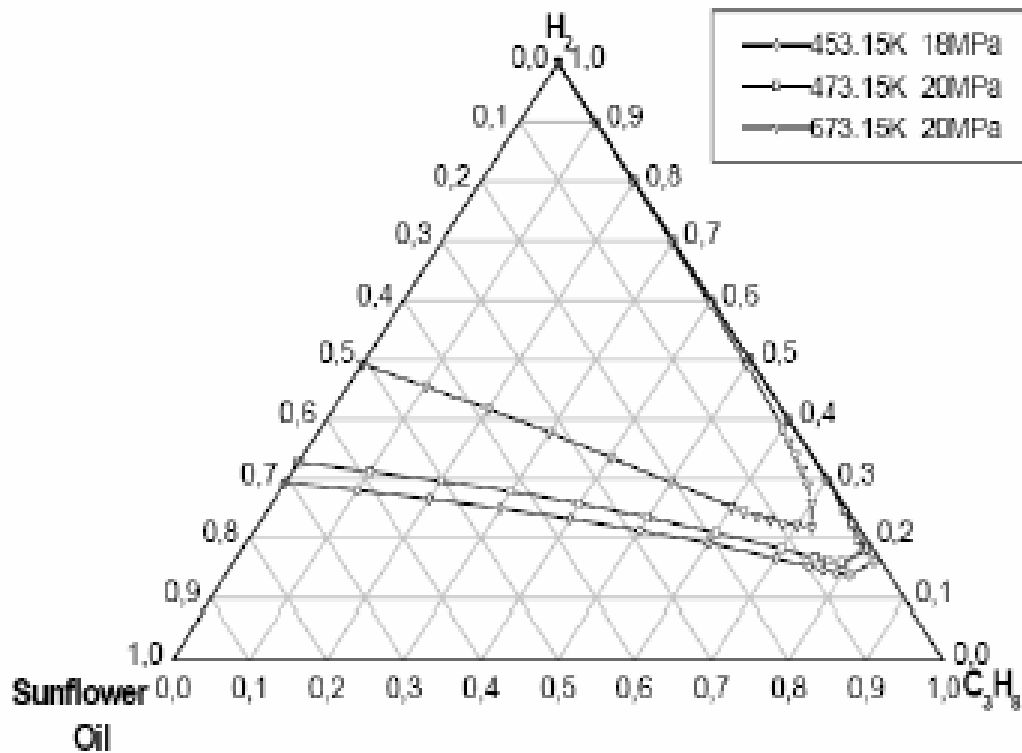


Figura C.2 – Diagrama de equilibrio del aceite de girasol con el hidrógeno y el propano

[2]

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



Tabla C.1 – Condiciones de reacción y de alimentación al proceso supercrítico

Variables		Rango de Operación
Temperatura (K)		443.15 – 473.15
Presión (MPa)		20
Composición de entrada mol %	Aceite de Girasol	1
	Hidrógeno	4
	Propano	95

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

Para conocer la composición del aceite, se hacen cromatografías en fases líquidas y gas. No se conoce directamente la composición en triglicéridos ya que los análisis destruyen las moléculas para formar los metilésteres (FAME'S) correspondiendo a los ácidos grasos que forman parte de los triglicéridos. Como veremos a continuación, tenemos la cinética tomando en cuenta los FAME'S. Así, la composición de la mezcla dentro del reactor será la composición correspondiendo a los FAME'S, Tabla C.2.

Tabla C.2 – Descripción del aceite durante la hidrogenación

		Entrada	Reacción	Salida
Realidad		Triglicéridos	Triglicéridos	Triglicéridos
Análisis de laboratorio	Análisis	FAME's (composición)	x	FAME's (composición)
Modelo matemático	Modelo cinético	X	FAME's	x
Simulación	Análisis	FAME's (composición)	Triglicéridos puros /Propano (propiedades físicas)	FAME's (composición)
	Modelo Cinético	X	FAME's (composición)	x

Las cromatografías nos dan la composición del aceite de girasol en FAME'S (Tabla C.3). Se añade a la lista de los compuestos un compuesto que llamamos "X" al cual



asignamos las mismas propiedades que el ácido Oleico. Este componente tiene como objeto completar las informaciones dadas por los análisis [2] y hacer que la suma de las fracciones másicas dentro del aceite sea de 1.

Tabla C.3 – Composición del aceite de girasol y de la mezcla a la entrada del reactor

Fuente de Información				Fracción másica de FAME's (% en peso)	Fracción molar a la entrada de FAME's (mol _i /mol _{TOTAL})
Análisis	Ácidos grasos del aceite	Linoleico	L	65.48	$6.23 \cdot 10^{-3}$
		Oleico	O	22.23	$2.2 \cdot 10^{-3}$
		Elaidico	E	0	0
		Estearico	S	4.32	$4.25 \cdot 10^{-4}$
		Linolénico	Ln	0.5	$5.02 \cdot 10^{-5}$
		Palmítico	Pal	6.6	$7.15 \cdot 10^{-4}$
Añadido		No conocido	X	3.83	$3.83 \cdot 10^{-4}$
Equilibrios	Solvente	Propano			0.95
	Hidrógeno	Hidrógeno			0.04

Como está indicado en la Tabla C.2, dentro del reactor, la mezcla aceite–hidrógeno–propano se asimila a una mezcla [triglicéridos puros – hidrógeno – propano]. Esto nos permite calcular las propiedades físico químicas de la mezcla como el factor de compresibilidad Z a partir de las características de cada componente puro, haciendo intervenir leyes de mezcla [1]. Para calcular la viscosidad así como la capacidad calorífica, consideramos que la mezcla está únicamente compuesta de propano. (ANEXO E).

Las experiencias realizadas en el laboratorio que sirven para determinar la cinética de la reacción son llevadas a las temperaturas de 170°C, 185°C y 200°C. Así, las simulaciones que se hacen para comparar a la experiencia toman en cuenta las propiedades físico-químicas cuyos valores son presentados en la Tabla C.4. Estos valores nos permiten plantear una referencia sobre los valores de la mezcla así como evolución en función de la temperatura.



Tabla C.4 – Valores de las propiedades físico químicas de la mezcla a la entrada reactor

Propiedad	Presión	Temperatura	Factor de compresibilidad	Densidad	Viscosidad
Abreviación	P	T	z	ρ	μ
Unidad	bar	°C		Kg/m ³	Kg/m·s
Valor	200	170	0.833	323.9	$6.94 \cdot 10^{-5}$
		185	0.850	306.8	$6.26 \cdot 10^{-5}$
		200	0.868	291.0	$5.71 \cdot 10^{-5}$

C.3 – Cinética de la reacción

C.3.1 – Esquema cinético

El modelo matemático propuesto para describir la reacción de hidrogenación del aceite de girasol está presentado en la Figura C.3. El ácido linoleico L reacciona con el hidrógeno H₂ para dar el ácido oleico (*cis*) O mediante la reacción r_{21} y el ácido elaidico (*trans*) E mediante la reacción r_{22} . El ácido esteárico S es el producto de las hidrogenaciones r_{11} y r_{12} del ácido oleico O y del ácido elaidico E respectivamente. Existe también un equilibrio de isomerización entre el ácido oleico O y el ácido elaidico E ilustrado por las reacciones r_O y r_E .

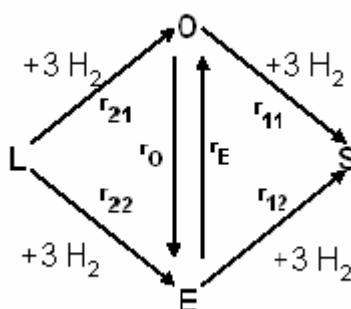


Figura C.3 – Esquema cinético de la reacción de hidrogenación del aceite [2]

B.FILLION [1] proponen este modelo para un proceso de hidrogenación de aceite de girasol con un catalizador de Ni/Al₂O₃ y operando en un rango de temperaturas de entre



383 y 443K y un rango de presiones de entre 0.12 y 0.18 MPa. Para realizar los experimentos los autores hacen servir nitrógeno puro e hidrógeno. Aunque en el proceso supercrítico hay diferencias en las condiciones operativas, se usa este modelo para tratar el caso supercrítico. Las suposiciones que hacen Morsi y Fillion [3] son las siguientes:

- Adsorción no competitiva. Las moléculas de hidrógeno y los dobles enlaces de los triglicéridos son adsorbidos en diferentes lugares activos del catalizador.
- Las constantes de adsorción de equilibrio para el doble enlace *cis* y *trans* son iguales.
- Se considera la adsorción disociativa del hidrógeno. Por esta razón el termino de adsorción del hidrógeno se encuentra elevado a 0.5 [4].
- El oleico y el elaidico son hidrogenados de la misma forma hacia esteárico.
- El orden de reacción respecto al hidrógeno es la unidad.

En nuestro caso hemos tenido en cuenta todas las suposiciones anteriores menos la última . Se considera que el orden de reacción es la unidad en todas las reacciones excepto en las que se llevan a cabo la formación de esteárico. Esta suposición está basada en el estudio realizado por Eliana Ramírez [2]. También se considera que las constantes cinéticas no dependen de la mezcla solvente–cosolvente.



C.3.2 – Ecuaciones de cinética

Las ecuaciones de cinética se deducen del esquema cinético y de las experiencias determinando el orden de las reacciones así como el valor de las constantes de cada reacción k_{ij} .

$$r_{21} = k_{21} \cdot (C_L) \cdot (C_H)^{0.5} \quad \text{Ec. C.1}$$

$$r_{22} = k_{22} \cdot (C_L) \cdot (C_H)^{0.5} \quad \text{Ec. C.2}$$

$$r_o = k_o \cdot (C_o) \cdot (C_H)^{0.5} \quad \text{Ec. C.3}$$

$$r_E = k_E \cdot (C_E) \cdot (C_H)^{0.5} \quad \text{Ec. C.4}$$

$$(*)r_{12} = k_{12} \cdot (C_E) \cdot (C_H) \quad \text{Ec. C.5}$$

$$(*)r_{11} = k_{11} \cdot (C_o) \cdot (C_H) \quad \text{Ec. C.6}$$

r_{ij} la velocidad de la reacción “ij” en mol/s/kg_{cat}

k_{ij} la constante de cinética de la reacción en mol^{-1/2}(m³)^{3/2}kg⁻¹s⁻¹ y en mol⁻¹(m³)²kg⁻¹s⁻¹ (*).

C_L , C_O , C_E y C_S las concentraciones de los metilésteres asociados a los ácidos grasos de los triglicéridos de linoleico, oleico, elaidico, y esteárico respectivamente, en mol/m³ y C_H la concentración de hidrógeno dentro del reactor en mol/m³.



C.3.3 – Valores de las constantes de cinética

Cada constante de cinética k_{ij} para la reacción “ij” obedece a la ley de Arrhenius (Ec. C.7):

$$k_{ij} = A_{ij} \cdot e^{\frac{-E_{ij}}{R \cdot T}} \quad \text{Ec. C.7}$$

Los valores de las constantes cinéticas se muestran en la Tabla C.5:

Tabla C.5 – Valores de las constantes cinéticas según el tipo de catalizador [5]

Parámetro	DME 0.5% Pd/Al ₂ O ₃	Propano 2% Pd/C
k_{21}	$9.27 \cdot 10^{-4}$	$9.17 \cdot 10^{-4}$
k_{22}	$2.01 \cdot 10^{-4}$	$1.53 \cdot 10^{-4}$
k_{11}	$3.05 \cdot 10^{-4}$	$3.04 \cdot 10^{-3}$
k_{12}	$6.22 \cdot 10^{-4}$	$9.94 \cdot 10^{-3}$
k_O	$7.25 \cdot 10^{-3}$	$2.63 \cdot 10^{-4}$
k_E	$7.85 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-1}$

Las constantes son por kg de catalizador con propano o DME supercrítico como solvente a 483 K y 20 MPa.



C.3.4 – Velocidad de reacción por componente

Según el esquema cinético, se escriben las velocidades de aparición de los componentes por volumen de reactor según las ecuaciones (C.8) y (C.9) que permiten relacionar la masa de catalizador con el volumen del reactor.

$$dW = \rho_{cat} \cdot \eta \cdot dV \quad \text{Ec. C.8}$$

$$R_i = \frac{dW}{dV} \cdot \sum_{ij} \nu_{ij} r_{ij} \quad \text{Ec. C.9}$$

Dónde:

dW la masa de catalizador en kg_{cat} correspondiendo al volumen dV del reactor en m^3_{react} .

ρ_{cat} la densidad del catalizador en $\text{kg}_{cat}/\text{m}^3_{cat}$.

η la fracción de volumen de lleno del catalizador dentro del reactor en $\text{m}^3_{cat}/\text{m}^3_{react}$

ν_{ij} el coeficiente de estequiometría algebraico.

R_i la velocidad de formación del componente i en $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$

r_{ij} la velocidad de la reacción “ ij ” en $\text{mol}/(\text{kg}_{cat} \cdot \text{s})$

Así, para cada componente, tenemos las relaciones (C.10) a (C.14):

$$R_L = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (-r_{21} - r_{22}) \quad \text{Ec. C.10}$$

$$R_O = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (r_{21} + r_E - r_O - r_{11}) \quad \text{Ec. C.11}$$

$$R_E = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (r_{22} + r_O - r_{12} - r_E) \quad \text{Ec. C.12}$$

$$R_S = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (r_{11} + r_{12}) \quad \text{Ec. C.13}$$

$$R_H = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (-3 \cdot r_{21} - 3 \cdot r_{22} - 3 \cdot r_{11} - 3 \cdot r_{12}) \quad \text{Ec. C.14}$$



C.4 – Seguimiento de la reacción

Para conocer el avance de la reacción, calculamos el índice de yodo (IV). Este índice corresponde al nivel de insaturación del aceite. Su valor corresponde a la masa en gramos de yodo que reaccionará con 100 gramos de grasa. La reacción que corresponde a la determinación del índice de yodo de un ácido graso está ilustrada por la Figura C.4. Así, para cada componente que interviene en la reacción, podemos calcular el índice de yodo correspondiendo a éste (Ec. C.15). En el caso del linoleico, considerando el ácido graso, el índice de yodo es de 181 (Ec. C.16) [6].

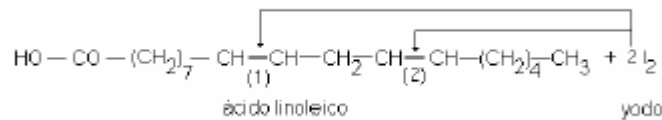


Figura C.4 – Reacción para la determinación del índice de yodo en el caso del linoleico

$$IV_{grasa} = \frac{100}{M_{grasa}} (n_{c=c} \cdot M_{I_2}) \qquad \text{Ec. C.15}$$

$$IV_{\text{ácido linoleico}} = \frac{100}{280.45} (2 \cdot 253.8) = 181 \qquad \text{Ec. C.16}$$

Con:

IV_i índice de yodo del componente i en $\text{g}_{\text{yodo}} / (100 \text{g}_{\text{grasa}})$

M_i peso molecular del componente i en g/mol

M_{I_2} peso molecular del yodo en g/mol

$n_{C=C}$ número de dobles enlaces presentes en el componente i

La Tabla C.6 recapitula los valores del índice de yodo de los componentes que nos interesan, y que nos permiten calcular el índice de yodo de la mezcla que tenemos. El índice de yodo de la mezcla será la suma de los productos de las fracciones másicas de cada componente por el índice de yodo correspondiente.



Tabla C.6 – Coeficientes para el cálculo del índice de yodo

Nombre			C=C	Ácido graso	Triglicérido	FAME's
Linolénico	Ln	C18:3	3	273	261.6	260.3
Linoleico	L	C18:2	2	181	173.2	172.4
Oleico	O	C18:1	1	90	86	85.6
Elaidico	E	C18:1	1	90	86	85.6
Estearico	S	C18:0	0	0	0	0
Palmítico	Pal	C16:0	0	0	0	0



C.5 – Bibliografía

[1] BRUNNER G. *Gas Extraction*. Topics in Physical Chemistry vol 4. Steinkopff Darmstadt Springer New York. 1994.

[2] RAMÍREZ RANGEL E. *Contribution to the Study of Heterogeneous Catalytic Reactions in SCFs: Hydrogenation of Sunflower Oil in Pd Catalysts at Single-Phase Conditions*. Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya. Diciembre 2005.

[3] B.FILLION, B.I.MORSI , *Ind.Eng.Chem.*, 2001.

[4] PERRY, ROBERT H. et al., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill 1984 Sixth Edition

[5] A. SANTANA et al, *Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: Kinetics and selectivities*. J. of Supercritical Fluids 41 (2007) 391–403.

[6] Engelhard Corporation, *Fats and Oils Manual*, Engelhard Corporation, Iselin, NJ (1992).



ANEXO D – DETERMINACIÓN DEL MODO DE OPERACIÓN DEL REACTOR.

Índice

D.1 – Introducción	3
D.2 – Método de optimización	4
D.3 – Definiciones	4
D.3.1 – Reactor Flujo Pistón	4
D.3.2 – Reactor CSTR	5
D.3.3 – Sistema isotérmico	5
D.3.4 – Sistema Adiabático	5
D.4 – Selectividad y Rendimiento	6
D.5 – Datos Generados con Aspen	7
D.6 – Comparación de los modelos Mezcla perfecta y Flujo Pistón	17
D.7 – Elección del catalizador	19
D.8 – Elección de la presión parcial de hidrógeno	21
D.9 – Conclusiones	24
D.10 – Bibliografía	29





D.1 – Introducción

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

Tabla D.1 – Rango de operación en el reactor

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

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

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

Las restricciones están impuestas de manera que se quiere reducir al máximo posible el trielaidato, y lo ideal sería que no se llegue a formar triestearato. En cuanto a la selectividad ha de ser máxima en oleína, y el rendimiento mínimo significará mínima formación de estearato. La temperatura y la presión parcial de hidrógeno se escogen de manera que se asegure fase única en el reactor.

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



preparar un producto apto para el consumo humano.

D.2 – Método de optimización

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

Para empezar se utilizará un reactor de flujo pistón y se harán una serie de experimentos que se detallan a continuación para ir escogiendo la mejor opción. Luego se compararán los dos tipos de reactores CSTR y Pistón, a continuación se verá qué presión parcial de hidrógeno es mejor. La simulación va ligada indiscutiblemente a la optimización, y viceversa. Por lo tanto hay que entrar en un bucle, es decir, una vez se determinan unas condiciones habrá que revisar y comprobar cuál es la mejor solución.

D.3 – Definiciones

A continuación se definen algunos conceptos básicos. Se han omitido las ecuaciones de los balances puesto que no son objeto de este proyecto.

D.3.1 – Reactor Flujo Pistón

El reactor flujo pistón es una idealización del modelo de fluido por un reactor tubular. Este modelo supone que todos los elementos del fluido se mueven con una velocidad uniforme y constante a lo largo de las líneas paralelas de corriente. Si el efecto de la dispersión radial o longitudinal no son despreciables, la suposición de flujo pistón ya no es válida, y han de utilizarse modelos de flujo más complejos.

La composición del fluido varia a lo largo del reactor y por lo tanto los balances de energía, materia y masa se han de realizar en un volumen diferencial.



D.3.2 – Reactor CSTR

El reactor CSTR se caracteriza por tener una presión y una temperatura muy homogénea a lo largo del reactor. Las características principales son: el sistema de agitación, la tubería de alimentación de los reactantes y la tubería de descarga de los productos. Las hipótesis básicas son: la mezcla reaccionante tiene las mismas propiedades en todos los puntos del reactor, la corriente de salida tiene las mismas propiedades que la mezcla del interior del reactor y por último la corriente de alimentación alcanza instantáneamente las propiedades de la mezcla reaccionante.

D.3.3 – Sistema isotérmico

El reactor y el fluido se mantienen a temperatura constante. Esto significa que todo el calor que se libera durante la reacción es transmitido a través de la pared de intercambio, hay una transferencia de calor.

D.3.4 – Sistema Adiabático

En este caso el calor intercambiado por el reactor con el exterior es nulo, con lo cual la temperatura del fluido sube. Se tendrá que controlar este incremento de temperatura.

Se estudiará la reacción para dos catalizadores con dos solventes diferentes. Por una parte un catalizador de 2% Pd en C, con propano como solvente y también 0.5% de Pd en Al_2O_3 con dimetiléter (DME) como solvente. Queremos estudiar la cantidad de isómero *trans* que da cada uno de los catalizadores así como la cantidad de triestearina en la mezcla final y la cantidad de producto deseado (trioleína).



D.4 – Selectividad y Rendimiento

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

$$s = \frac{r_O}{r_s} = \frac{k_1 \cdot C_l \cdot C_{H_2}^{0.5}}{k_2 \cdot C_O \cdot C_{H_2}} = \frac{F_o - F_{o0}}{F_s - F_{s0}} \quad \text{Ec. D.1}$$

$$y = \frac{F_E}{F_{H_2}^0 - F_{H_2}} \quad \text{Ec. D. 2}$$

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

La ecuación Ec. D.1 es la velocidad de trioleina dividido por la velocidad de la triestearina, la ecuación Ec. D.2 es la velocidad de formación de trielaidato dividido por la velocidad de desaparición de hidrógeno. Cuánto mayor sea s mayor fracción de trioleina y menor fracción de triestearina. Y cuánto menor sea y , menor cantidad de trielaidato formado.



D.5 – Datos Generados con Aspen

Tal y como se indica en el Anexo B “Puesta en marcha de Aspen” introducimos los datos disponibles en el simulador, y se simula la reacción en un reactor de flujo pistón para un proceso adiabático a diferentes temperaturas del flujo de entrada y otro isotérmico variando la temperatura de control en el interior del reactor.

A continuación se muestran los resultados para el reactor isotérmico y adiabático de flujo pistón para el catalizador de Pd/C con propano supercrítico y el catalizador de Pd/Al₂O₃ en DME supercrítico.

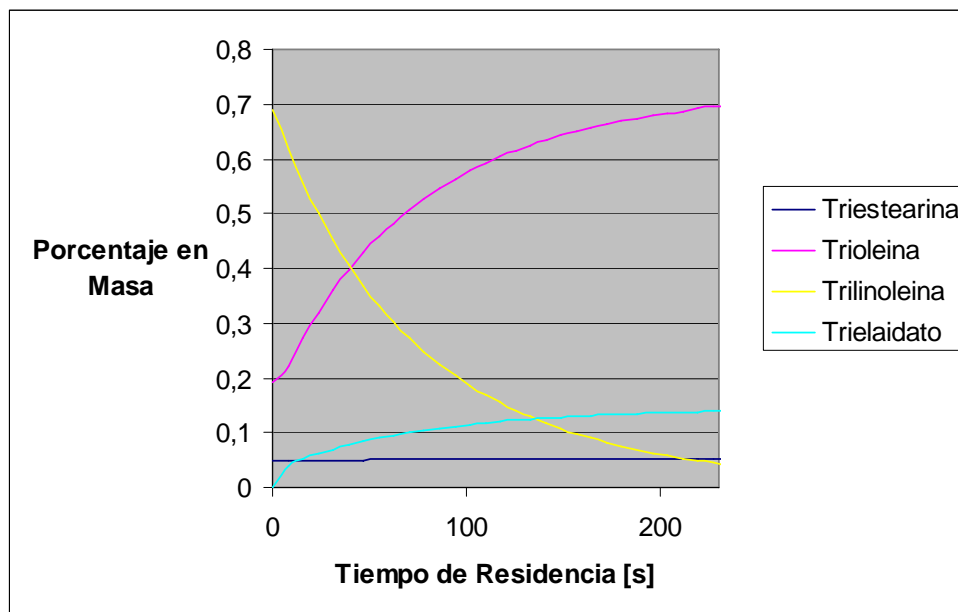


Figura D.1 – Isotérmico T=170 °C, Pd/C



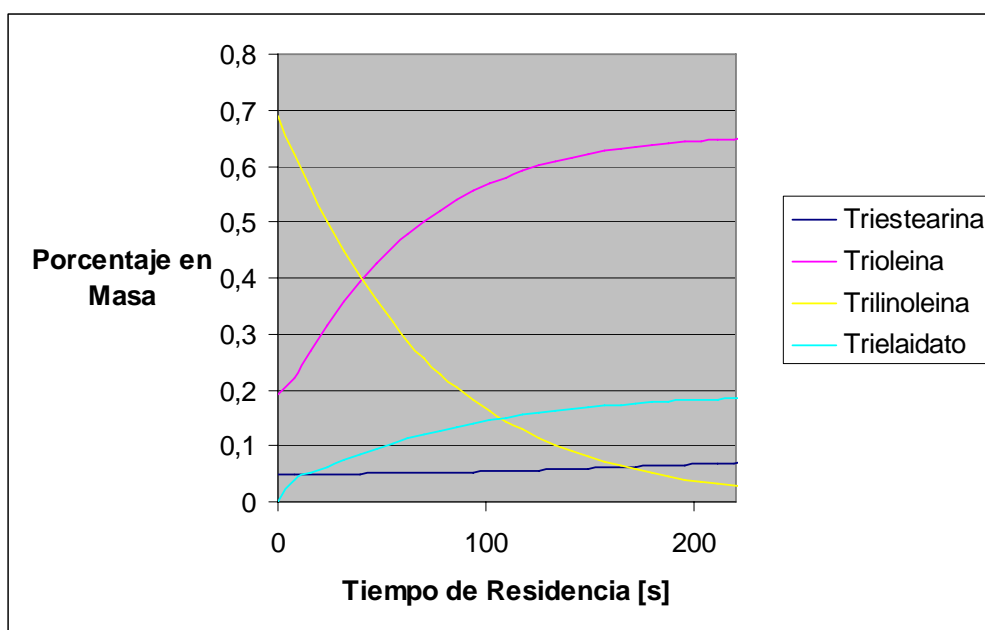


Figura D.2 – Adiabático T₀=170 °C, Pd/C

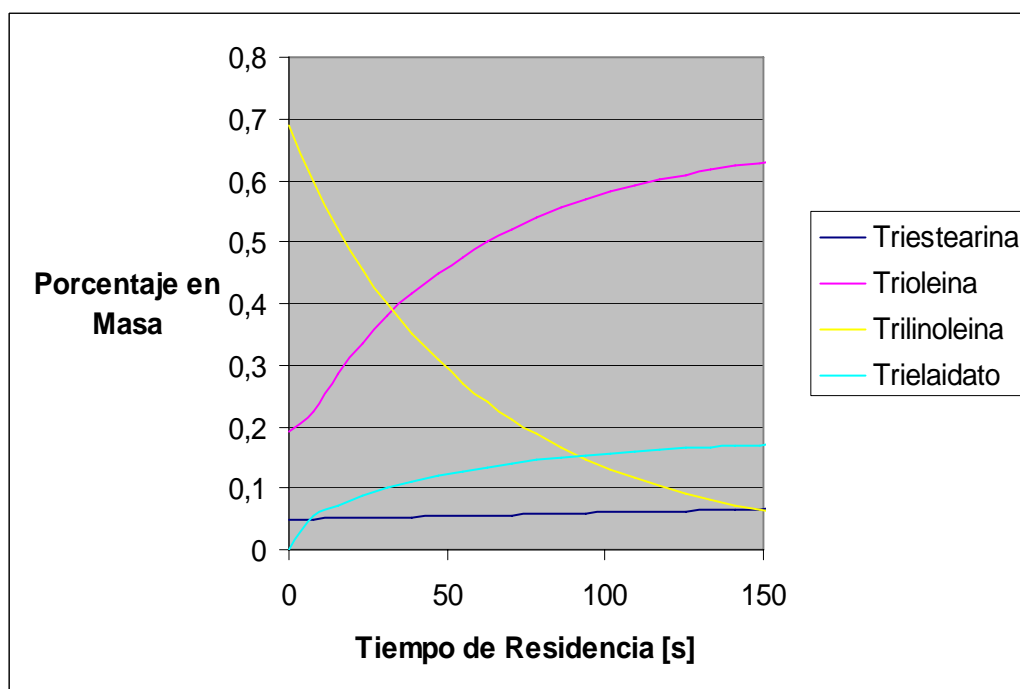


Figura D.3 – Isotérmico T=185 °C, Pd/C



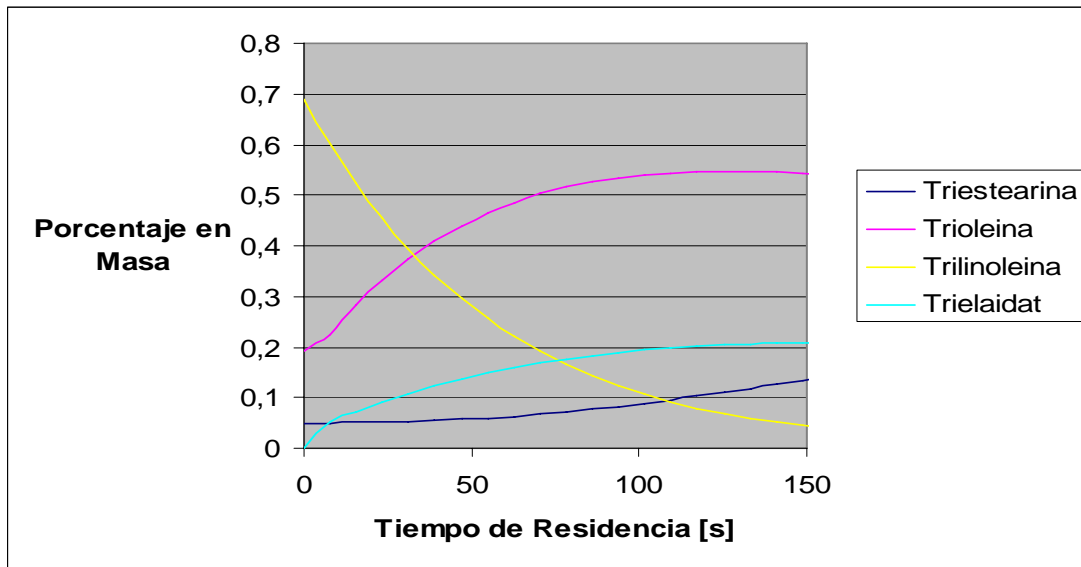


Figura D.4 – Adiabático $T_0=185\text{ °C}$, Pd/C

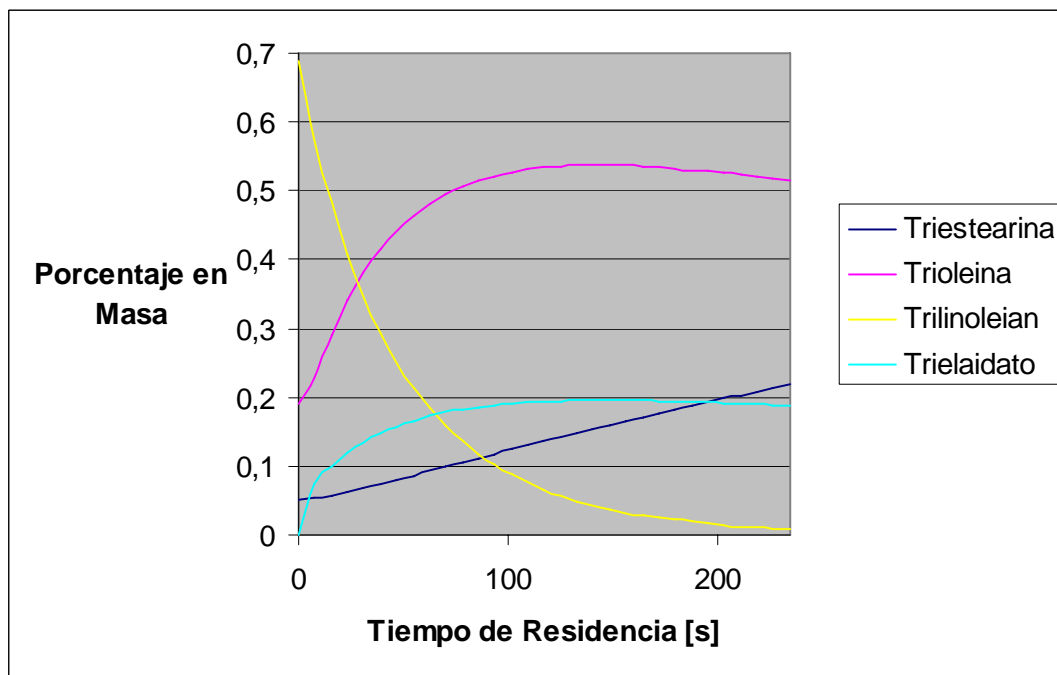


Figura D.5 – Isotérmico $T=200\text{ °C}$, Pd/C



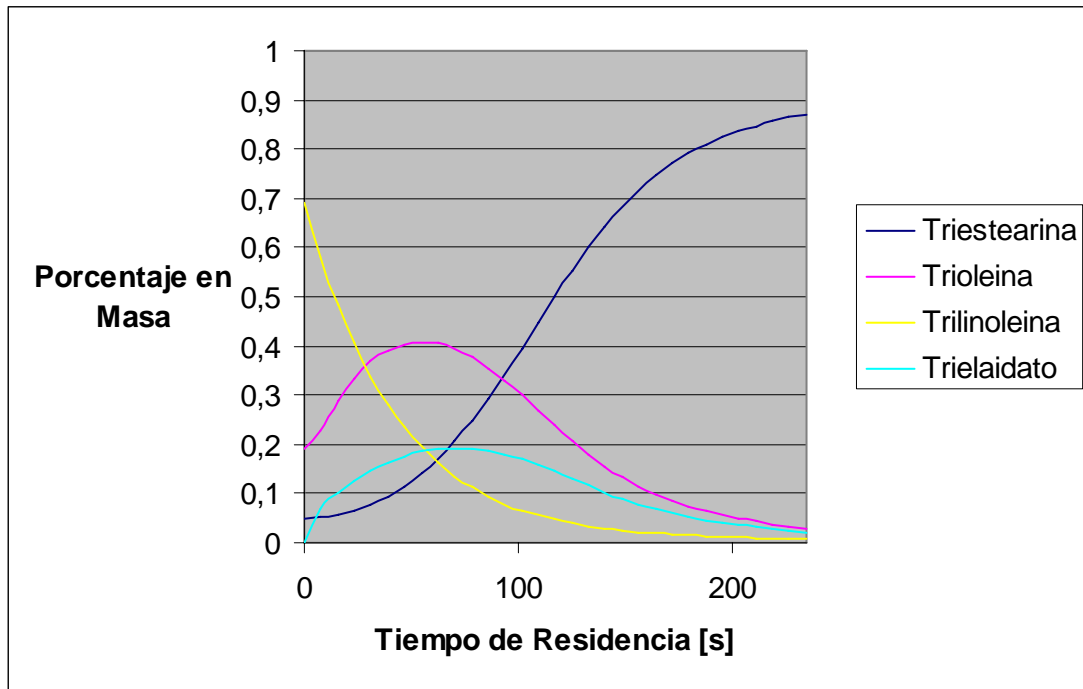


Figura D.6 – Adiabático $T_0=200\text{ °C}$, Pd/C

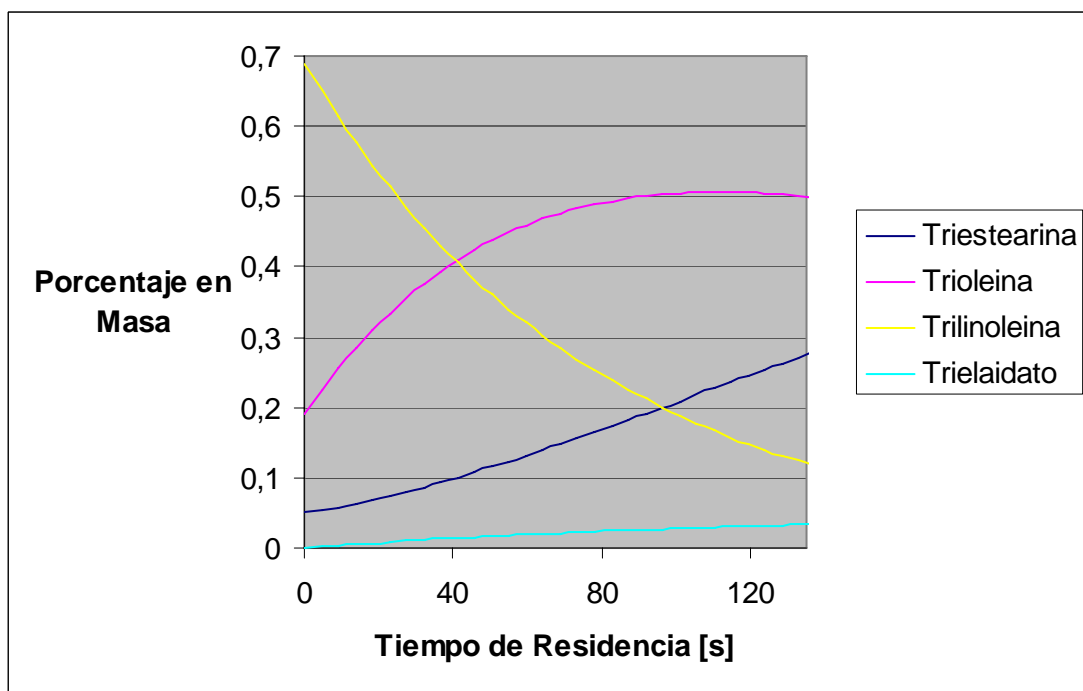


Figura D.7 – Isotérmico $T=170\text{ °C}$, Pd/ Al_2O_3



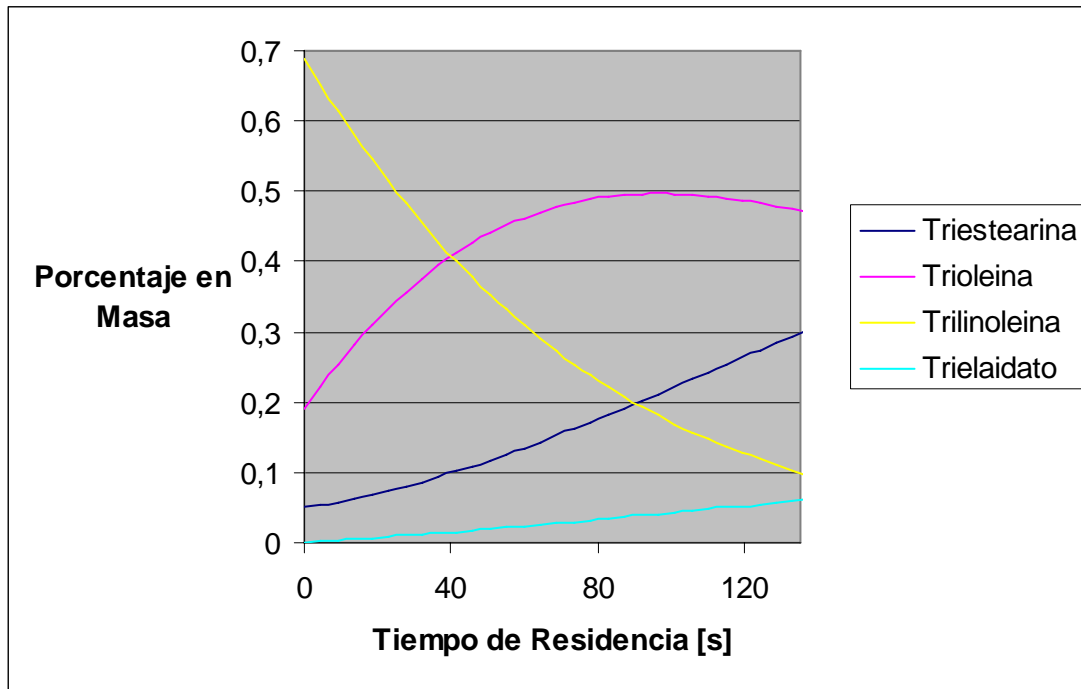


Figura D.8 – Adiabático $T_0=170\text{ °C}$, Pd/Al₂O₃

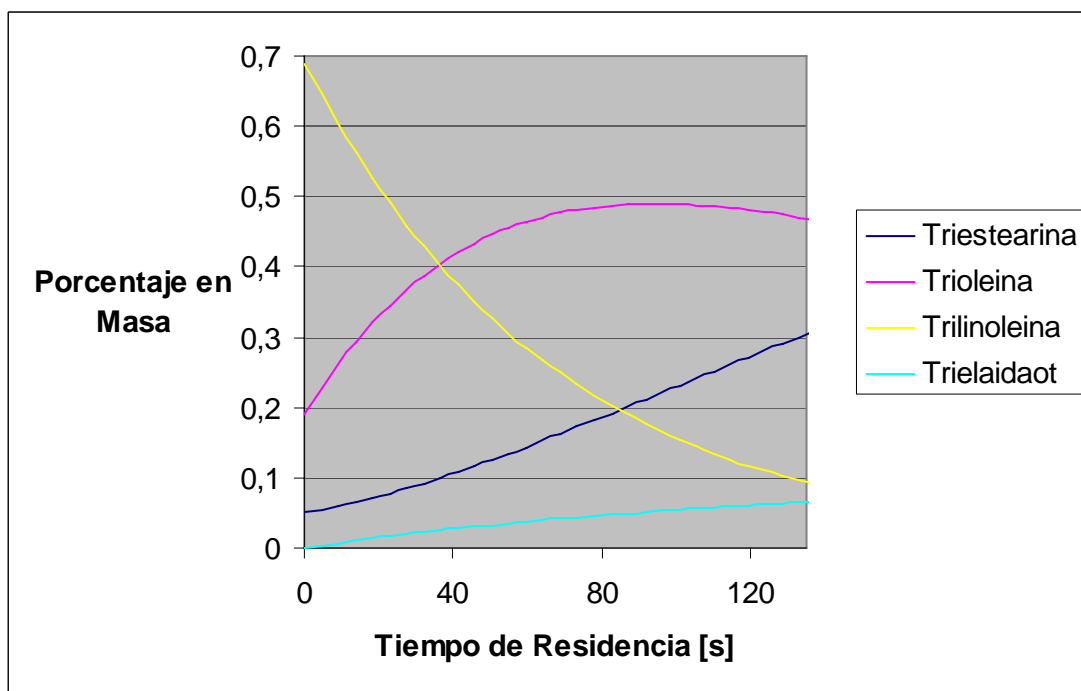


Figura D.9 – Isotérmico $T=185\text{ °C}$, Pd/Al₂O₃



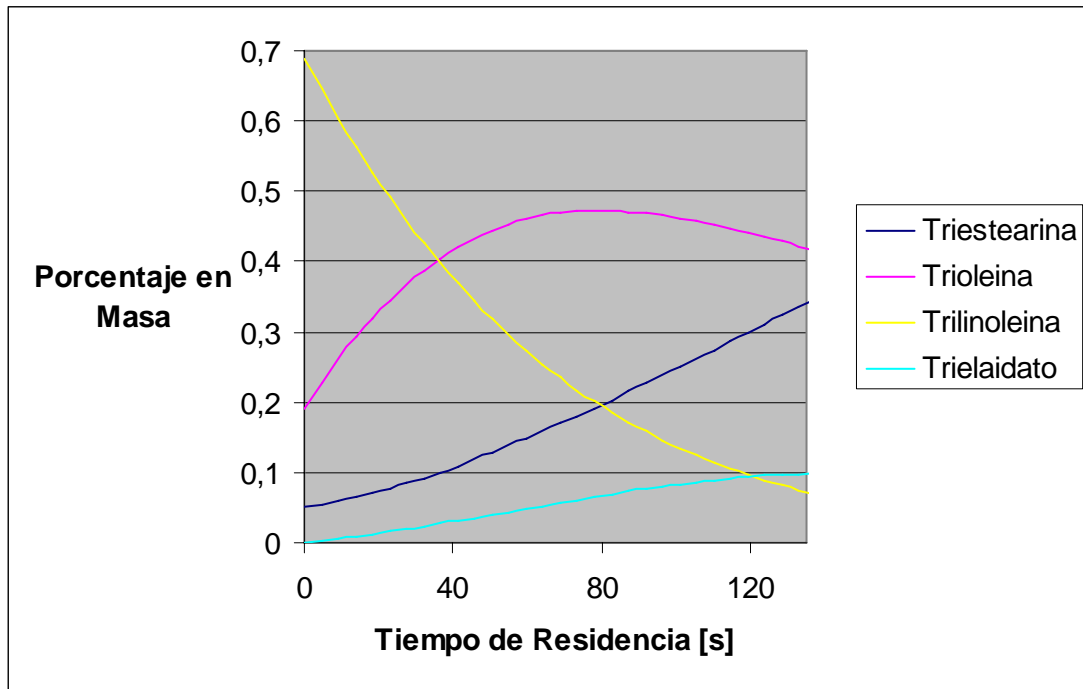


Figura D.10 – Adiabático $T_0=185\text{ }^\circ\text{C}$, Pd/Al₂O₃

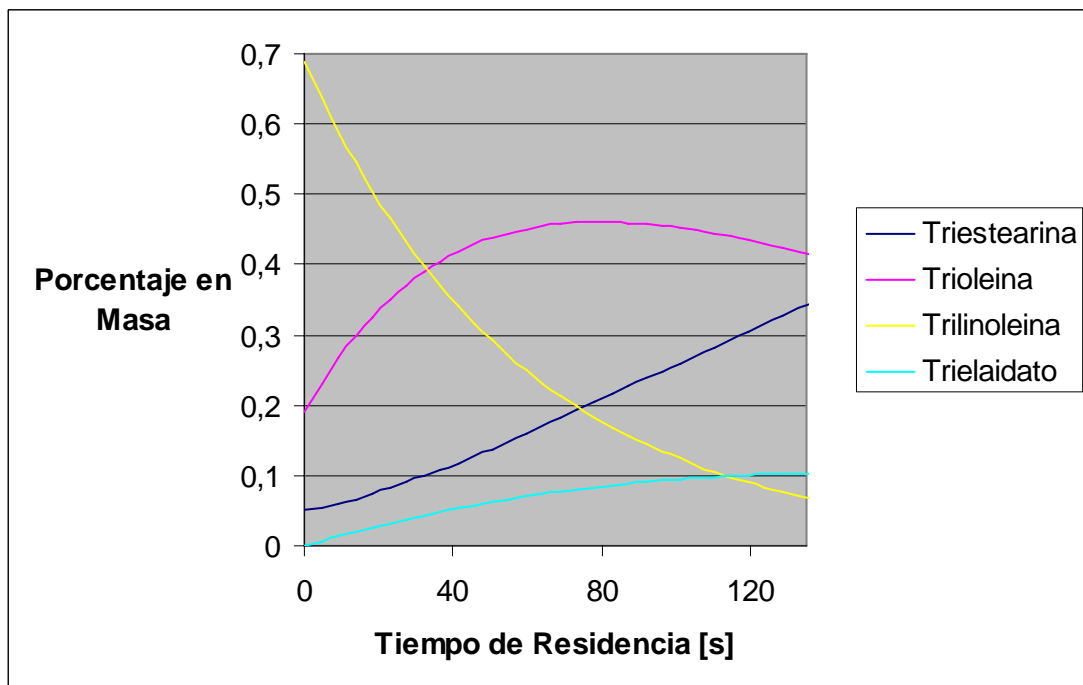


Figura D.11 – Isotérmico $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, Pd/Al₂O₃



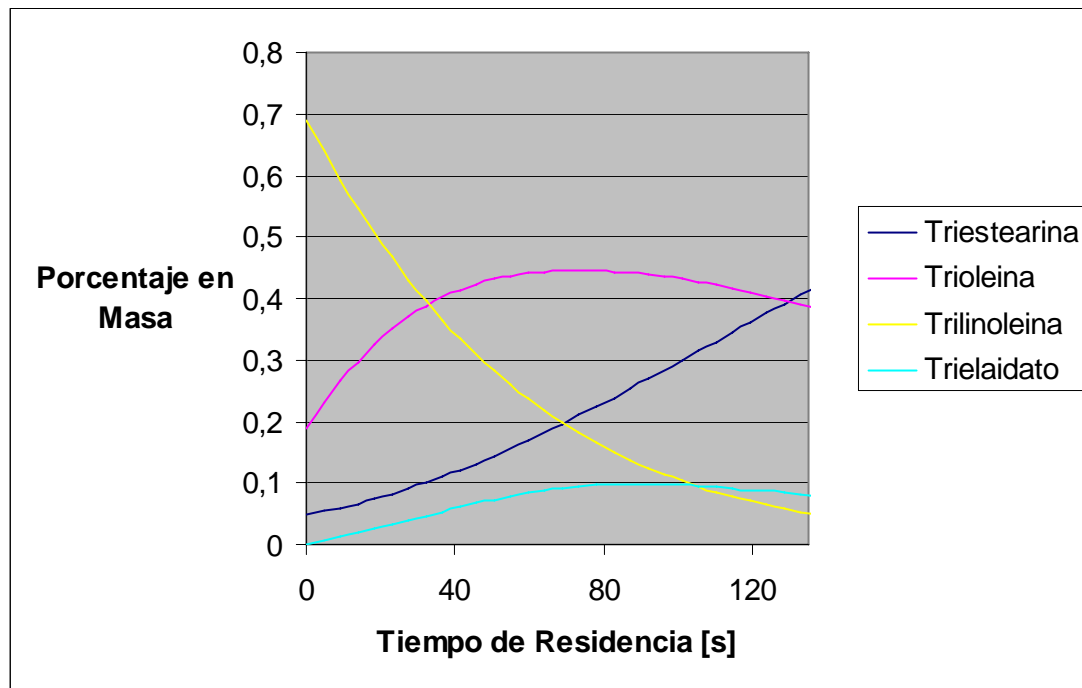


Figura D.12 – Adiabático $T_0=200^\circ\text{C}$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Se observa como el catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ da una menor cantidad de isómero *trans*. Hasta un tiempo de residencia de 40 segundos la cantidad de trioleina formada es muy parecida, aunque la cantidad de triestearina formada es mayor en el caso del catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se requiere una fracción en masa de triestearina no superior a 10%, con lo cual el tiempo de residencia idóneo está cerca de los 40 s. A los 40 segundos la fracción de trioleina es casi máxima y el índice de yodo como se verá más adelante, ya es el adecuado. Como en el caso adiabático la temperatura se incrementa, se favorece la formación del isómero *trans* y de la triestearina, con lo cual es más favorable el reactor isotérmico.

También se tiene en cuenta el índice de yodo. En la Figura D.13 se representa la dependencia entre la masa de catalizador y el índice de yodo para el catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y en la Figura D.14 para el catalizador Pd/C .



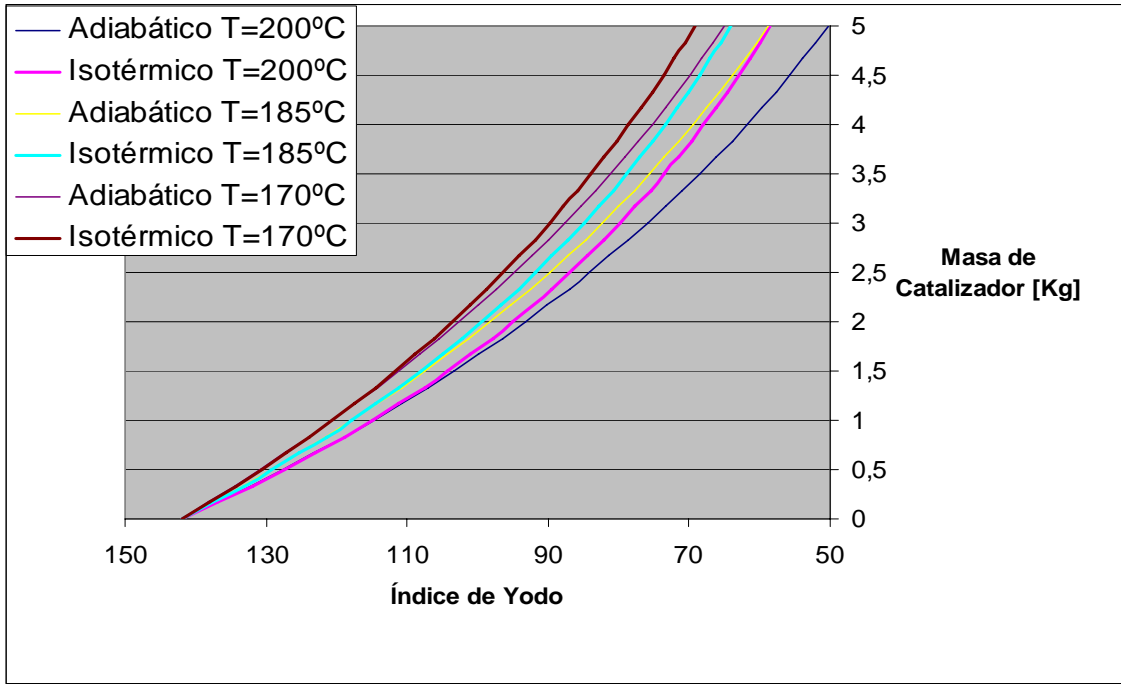


Figura D.13 – Variación de la masa de catalizador con el índice de Yodo. Pd/Al₂O₃

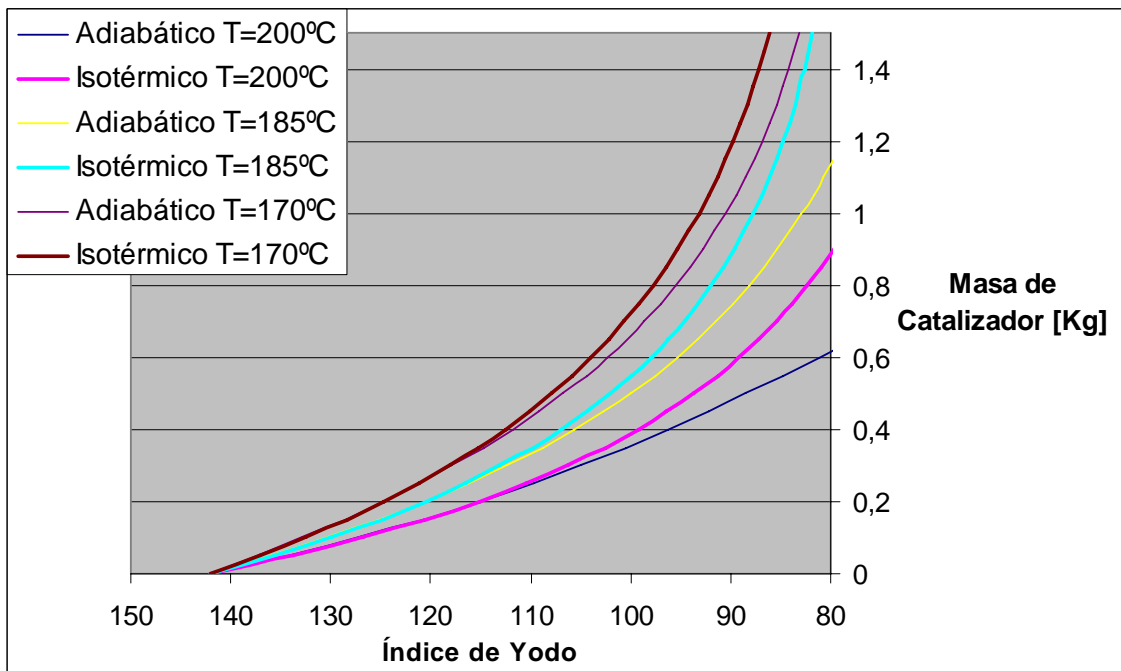


Figura D.14 – Variación de la masa de catalizador con el índice de Yodo. Pd/C

Se necesita más masa de catalizador con el de Pd/Al₂O₃. Para llegar a un índice de yodo determinado. Éstas gráficas nos dan información sobre la masa de catalizador a



utilizar para un índice de yodo dado.

Las figuras D.15 y D.16 representan la variación de la conversión de gliceril trilinoleato en función de la masa de catalizador, para los dos catalizadores a estudiar.

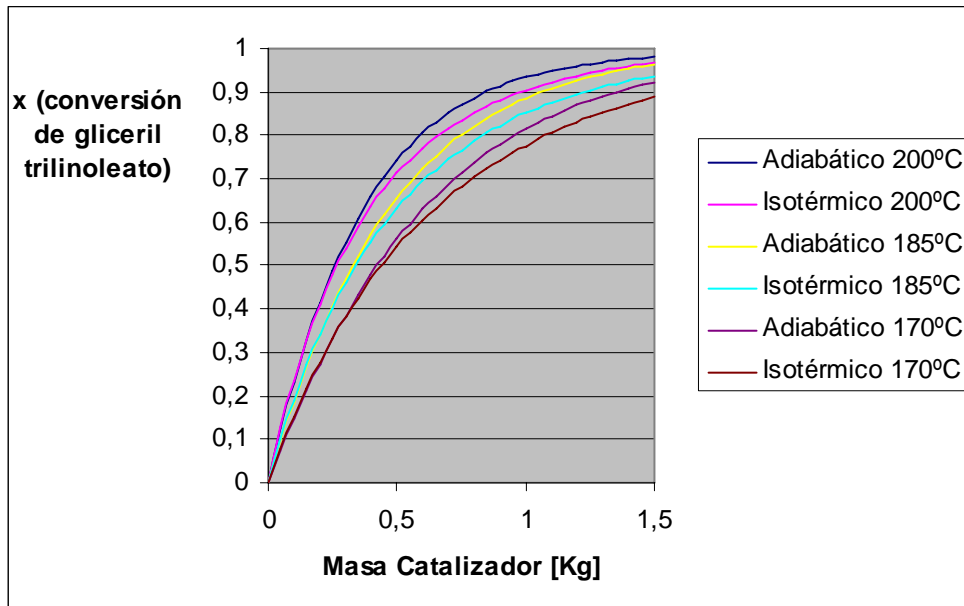


Figura D.15 – Variación de la conversión de gliceril trilinoleato en función de la masa de catalizador. Pd/C

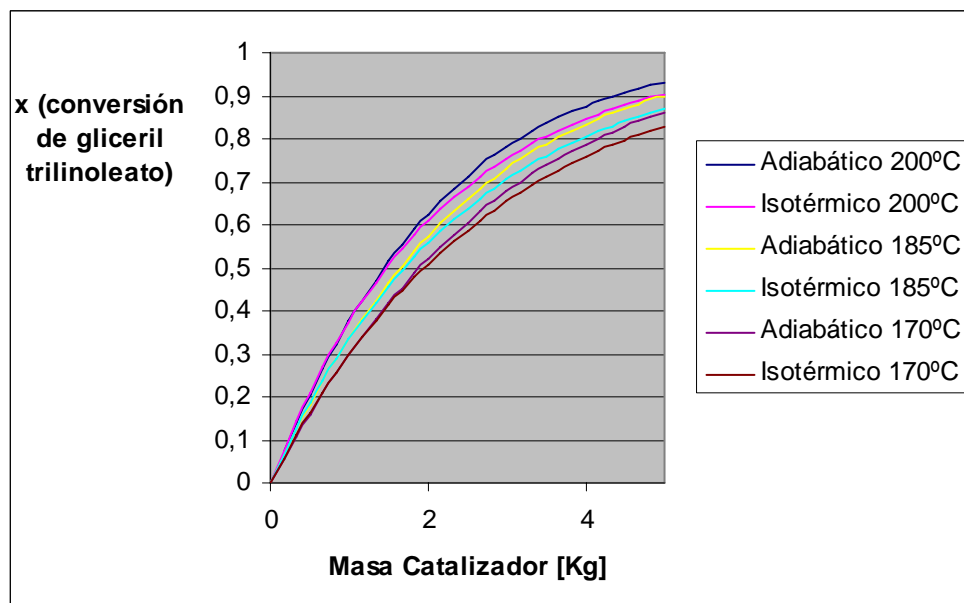


Figura D.16 – Variación de la conversión de gliceril trilinoleato en función de la masa de catalizador. Pd/Al₂O₃.



Las figuras D.15 y D.16 nos servirán para determinar la conversión de gliceril trilinoleato cuando ya sepamos la masa de catalizador, como se verá en el próximo apartado.

Es mejor el catalizador Pd/Al₂O₃, por las razones ya enunciadas. Con toda la información generada también podemos concretar la masa de catalizador a utilizar así como la temperatura de entrada en el reactor y las condiciones de éste.

Por ejemplo, con el reactor isotérmico a 185°C y un tiempo de residencia de 40s, usando la expresión Ec.D.3 obtenemos directamente la masa de catalizador, y leyendo de las figuras 1.2 y 1.5, el índice de yodo y la conversión del gliceril trilinoleato, respectivamente.

$$\tau=W/F \qquad \text{Ec.D.3}$$

Dónde:

τ es el tiempo de residencia (s)

W es la masa de catalizador (Kg)

F es el flujo másico de producto (Kg/s)

Con lo cual la masa de catalizador será de 1.5 kg, y la conversión de gliceril trilinoleato del 40%.



D.6 – Comparación de los modelos Mezcla perfecta y Flujo Pistón

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

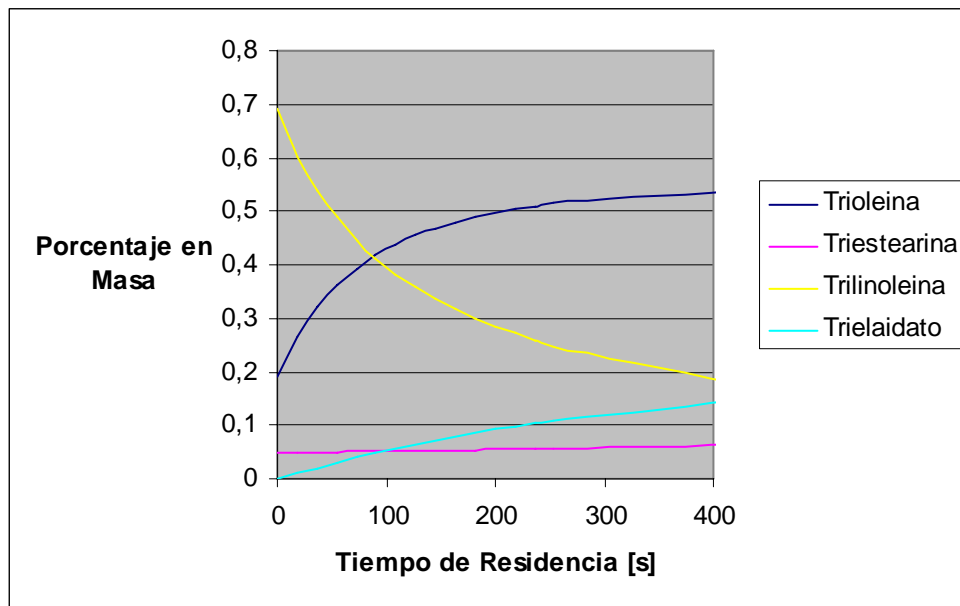


Figura D.17 – Reactor CSTR

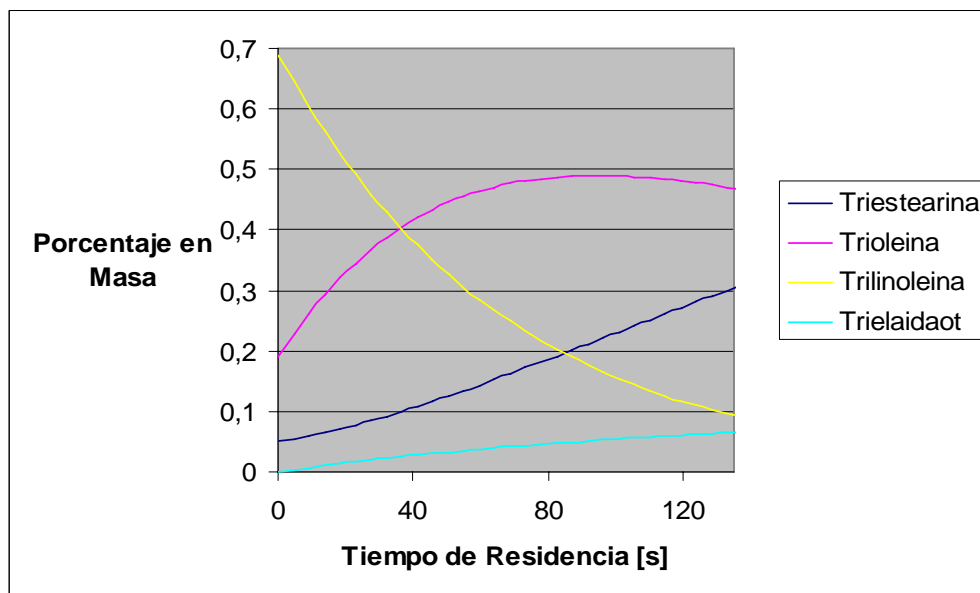


Figura D.18 – Reactor Flujo pistón



Se observa en la Figura D.18 una gran subida en la fracción en masa de triestearina en el reactor de flujo pistón, mientras que en el reactor CSTR dicha subida es muy suave. Teóricamente el reactor CSTR es más selectivo, favorece la formación de trioleína ante la de trielaidato. Pero antes de decidir el tipo de reactor, se estudia el rendimiento y la selectividad definidos en las ecuaciones D.1 y D.2 respectivamente. Se comparan la selectividad y el rendimiento para los dos reactores a diferentes temperaturas.

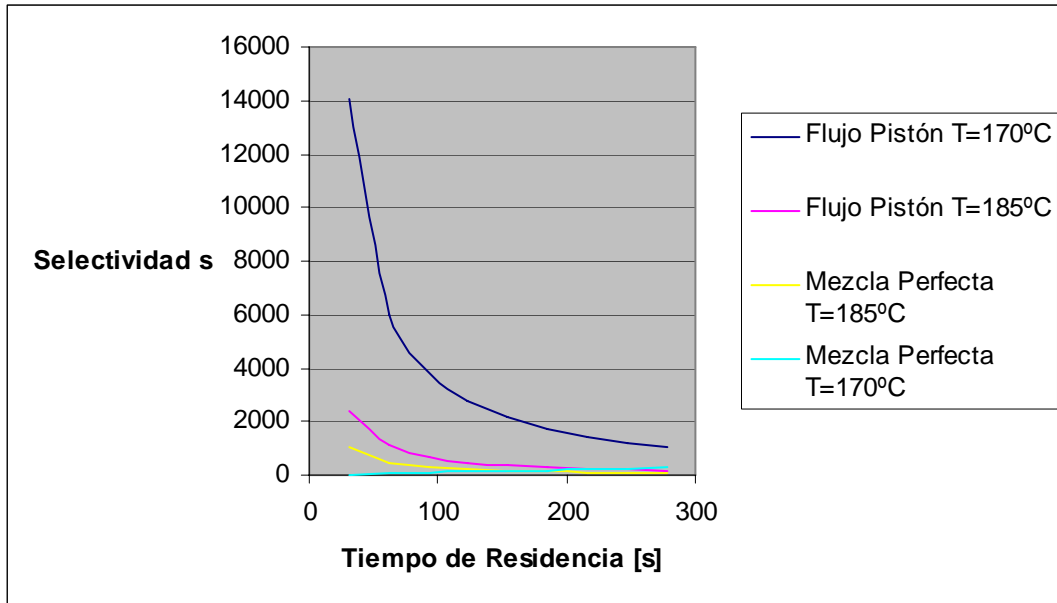


Figura D.19 – Selectividad frente tiempo de residencia

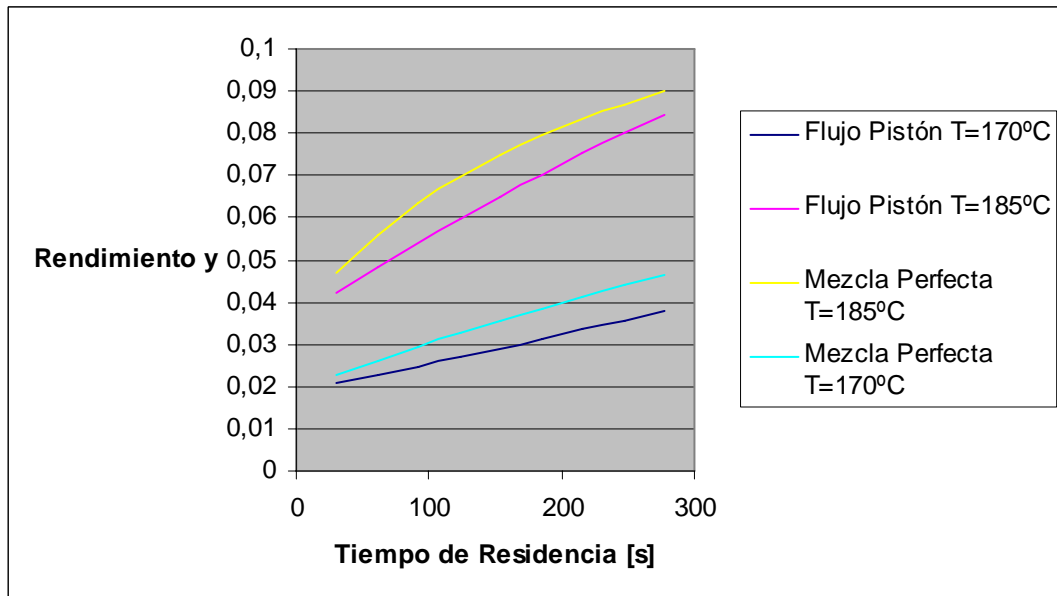


Figura D.20 – Rendimiento frente tiempo de residencia

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



D.7 – Elección del catalizador

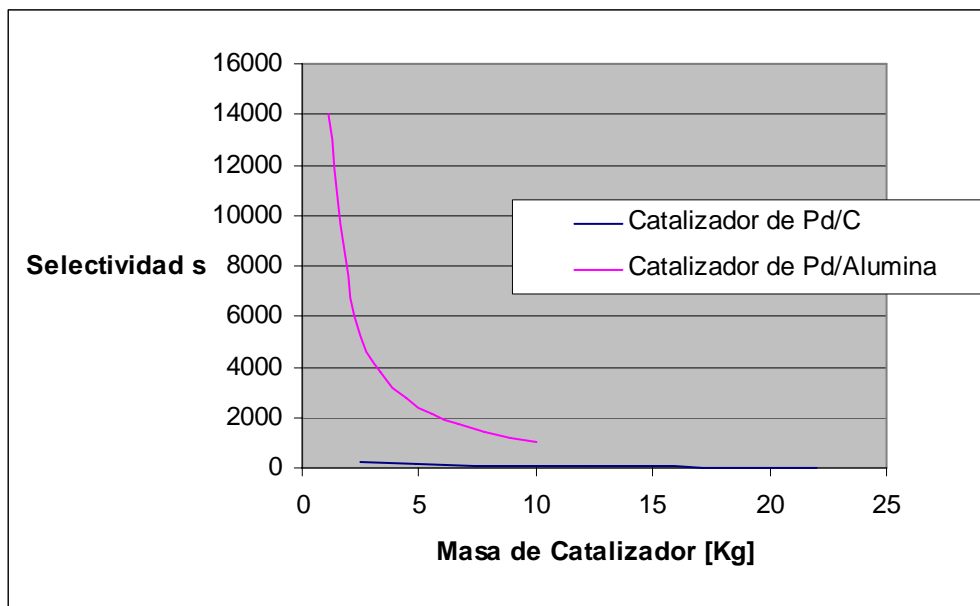


Figura D.21 – Selectividad frente a masa de Catalizador

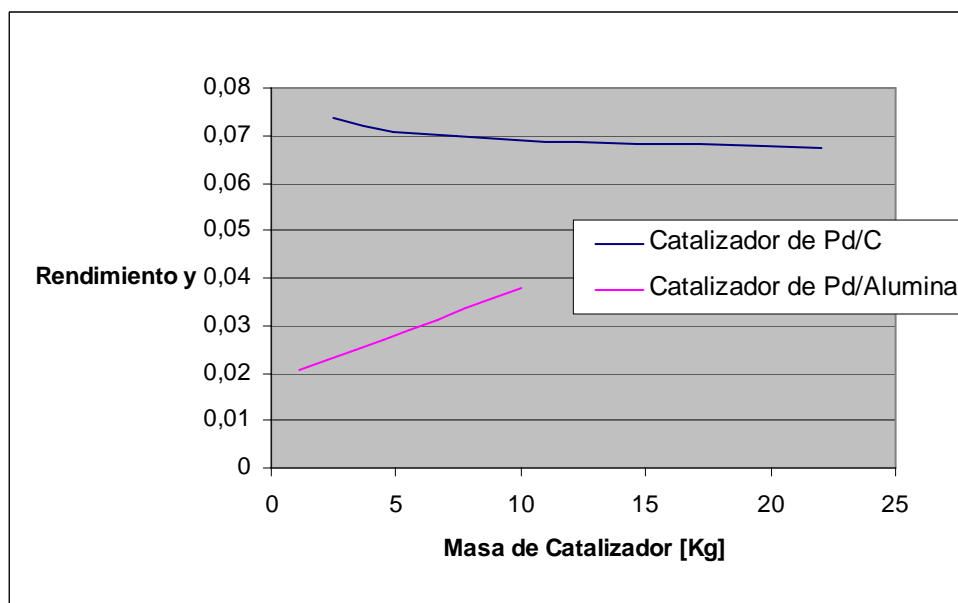


Figura D.22 – Rendimiento frente a masa de Catalizador

En las Figuras D.21 y D.22 se demuestra claramente que el catalizador de alúmina tiene un rendimiento inferior en todo momento, y una selectividad mucho mayor que el catalizador de Pd/C. Se escoge el catalizador de alúmina.



D.8 – Elección de la presión parcial de hidrógeno

A continuación se realizan una serie de simulaciones para poder concretar la presión parcial del hidrógeno. Las condiciones de trabajo a las que se ha realizado la simulación son las que se resumen en la Tabla D.2, y a las cuales se ha llegado en los experimentos que se detallan en los apartados anteriores :

Tabla D.2 – Condiciones de la Simulación

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

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

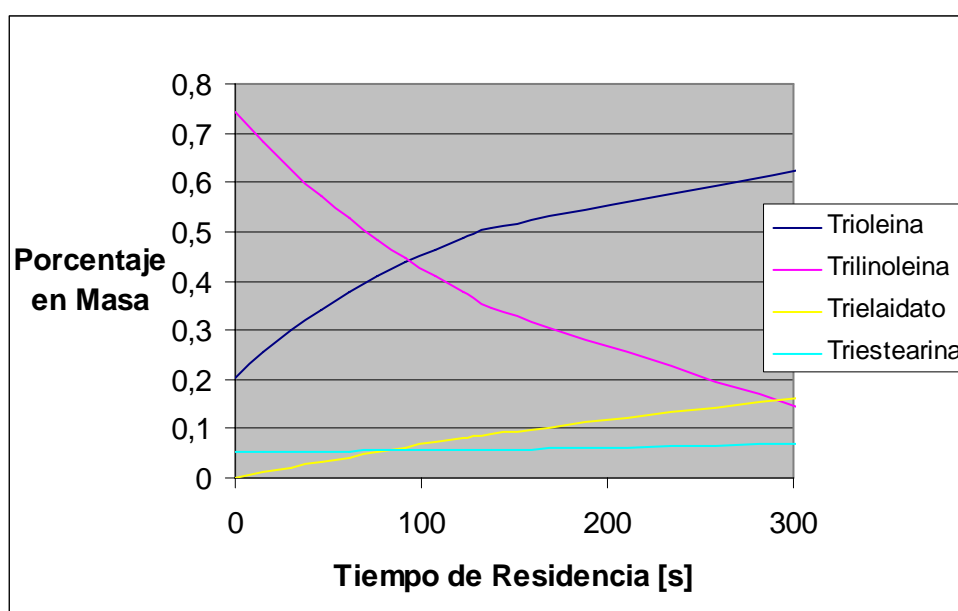


Figura D.23 – Porcentaje en masa de hidrógeno del 10%



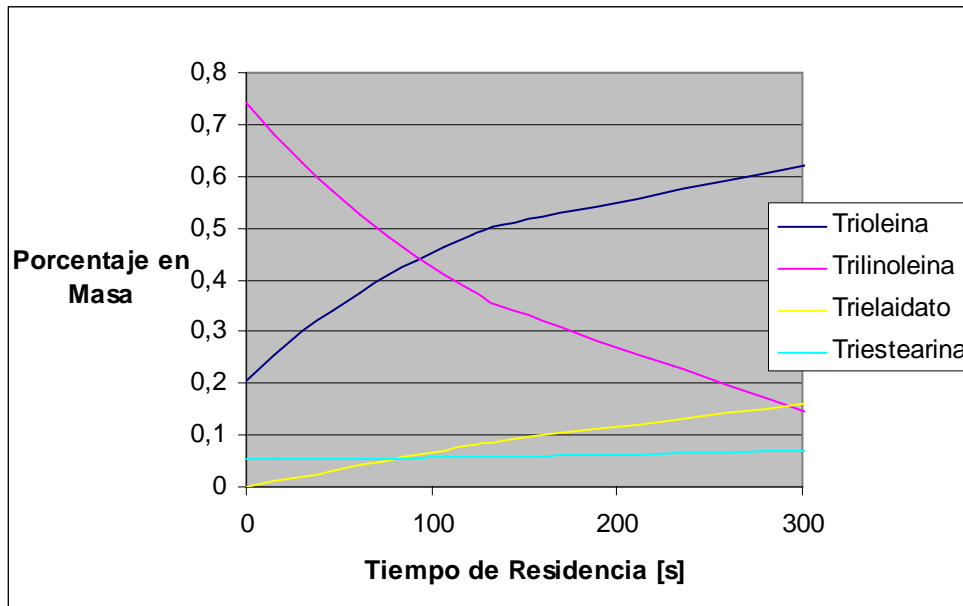


Figura D.24 – Porcentaje en Masa de Hidrógeno del 8%

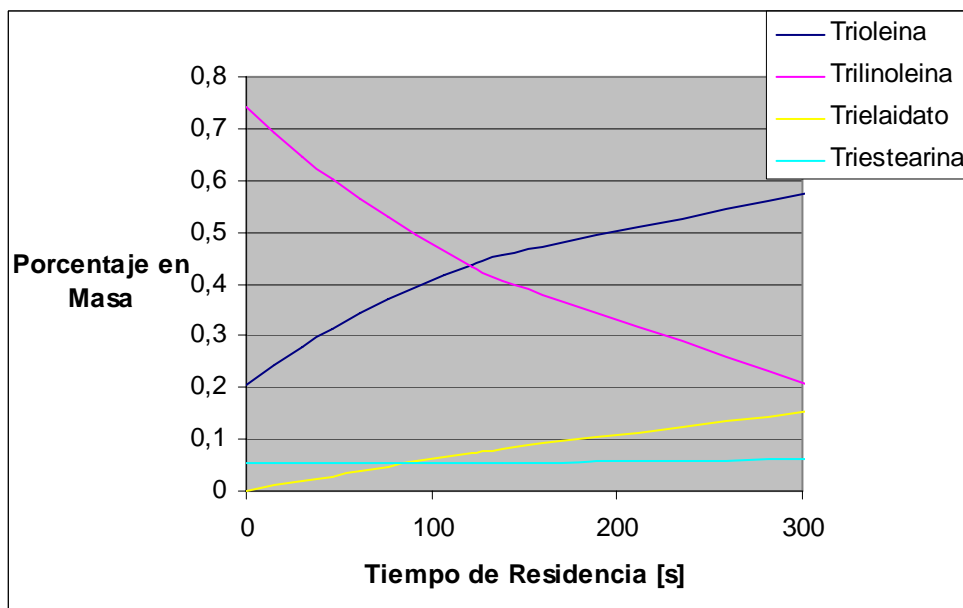


Figura D.25 – Porcentaje en Masa de Hidrógeno del 6%



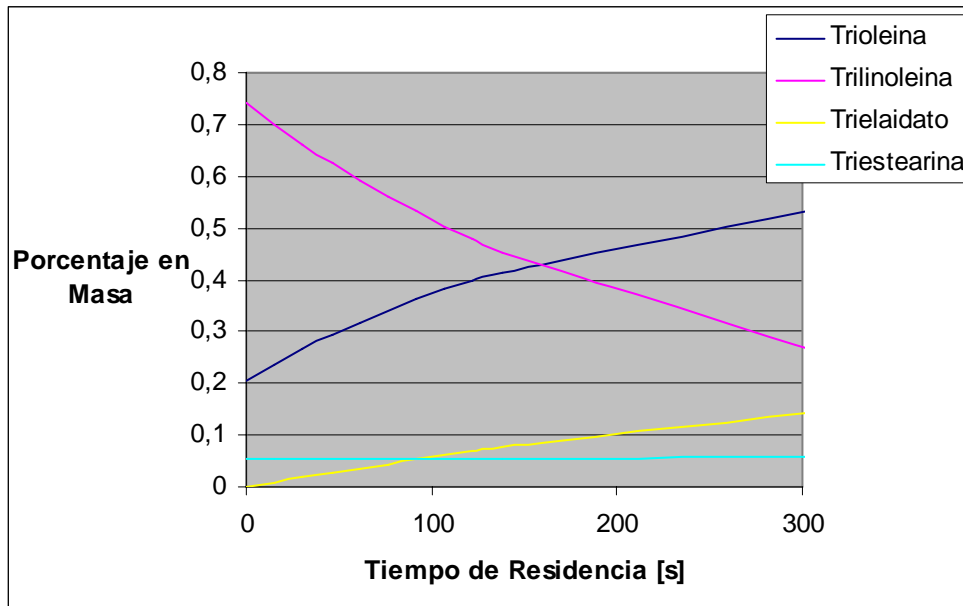


Figura D.26 – Porcentaje en Masa de Hidrógeno del 4%

Para determinar cuál es la presión parcial de hidrógeno que mejor se ajusta a nuestras necesidades, estudiaremos los valores de s y de y .

La mejor presión parcial de hidrógeno, será aquella que dé un valor de s (selectividad) lo más grande posible y un valor de y (rendimiento) lo más pequeño posible. La Tabla D.3 muestra los valores obtenidos de s (selectividad) y de y (rendimiento) en función de la presión parcial de hidrógeno.

Tabla D.3 – Selectividad y rendimiento en función de la presión parcial de hidrógeno

% H ₂ en moles	s	y
1%	461,95	0,10
3%	113,80	0,05
5%	63,39	0,05
8%	39,73	0,04
10%	32,51	0,04

Al aumentar la fracción en moles del hidrógeno se favorece la formación de triestearina, aunque por otro lado la formación de trielaidato es menor. De nuevo nos encontramos con unos resultados que son contradictorios. La fracción en moles de



hidrógeno que se escoge en este caso es de 3%, se considera que hay un equilibrio entre los dos requisitos.

Se ha de encontrar la masa de catalizador óptima para el 3% de hidrógeno. Anteriormente se ha visto que para un 5% de H_2 son necesarios 7 kg de catalizador, pero para el 3% escogido necesitaremos más para llegar a las especificaciones deseadas.

D.9 – Conclusiones

Se ha hecho una simulación para dos temperaturas diferentes en un reactor CSTR isotérmico con una fracción en hidrógeno del 3%, y para un reactor de flujo pistón en las mismas condiciones. Los resultados en función de la masa de catalizador son los que se muestran en la Tabla D.6 y D.7 (reactor CSTR) y la Tabla D.8 y D.9 (reactor de flujo pistón):

Tabla D.6 – Reactor CSTR.

T=185°C

W (kg)	s	Y
1.11	1030.62	0.05
2.22	457.06	0.06
3.33	279.92	0.06
4.44	197.42	0.07
5.56	150.49	0.07
6.67	120.73	0.08
7.78	100.32	0.08
8.89	85.63	0.09
10.00	74.60	0.09

Tabla D.7 – Reactor CSTR.

T=170°C

W (kg)	s	y
1.11	5899.09	0.02
2.22	2605.95	0.03
3.33	1614.55	0.03
4.44	1136.19	0.03
5.56	860.09	0.04
6.67	681.58	0.04
7.78	559.32	0.04
8.89	469.92	0.04
10.00	402.38	0.05



Tabla D.8 – Reactor Flujo Pistón.

T=185°C

W (kg)	s	Y
1.11	2390,32	0,04
2.22	1491,38	0,05
3.33	1291,43	0,05
4.44	1191,81	0,06
5.56	1129,01	0,07
6.67	1082,11	0,07
7.78	1047,79	0,08
8.89	1021,28	0,08
10.00	987,92	0,08

Tabla D.9 – Reactor Flujo Pistón.

T=170°C

W (kg)	s	y
1.11	14032,00	0,02
2.22	7898,75	0,02
3.33	7152,08	0,02
4.44	6729,35	0,03
5.56	6631,11	0,03
6.67	6272,86	0,03
7.78	6320,44	0,03
8.89	6020,00	0,04
10.00	6060,38	0,04

Con estos resultados la temperatura ideal sería de 170°C. A esta temperatura la energía es menor y por lo tanto la constante cinética no es suficiente para llevar a cabo la reacción con rapidez. De ésta manera la hidrogenación de gliceril oleato es menor, pero también lo es la cantidad de gliceril estearato y de gliceril elaidato formadas. El índice de yodo a 170°C será mayor que a 185°C, hidrogenaremos menos pero el producto final será más saludable.

También podemos comparar los reactores CSTR y flujo pistón basándonos en la selectividad y el rendimiento dado por las figuras de D.6, D.7, D.8 y D.9.

Como trabajamos a baja temperatura la reacción sucede lentamente. La formación de triestearina es casi nula, con lo cual la fracción en masa no sobrepasa el 9%, límite establecido. La fracción en masa de trielaidato ha de ser mínima, pero también ha de haber una formación importante de nuestro producto deseado (trioleina), teniendo en cuenta un buen rendimiento y una buena selectividad. La Figura D.27 muestra el índice de yodo en función del tiempo de residencia y la Figuras D.25 y D.26 la selectividad y el rendimiento respectivamente.



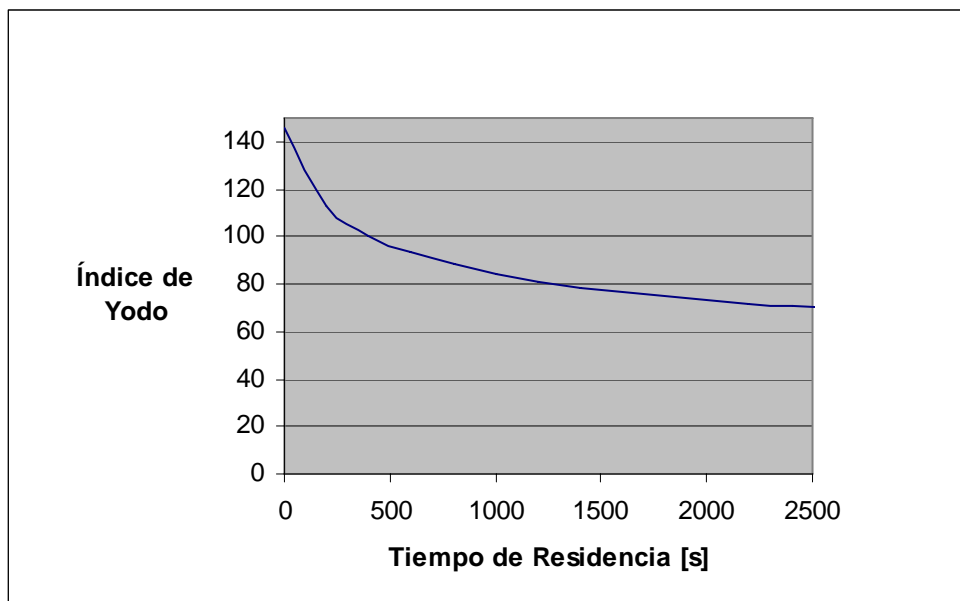


Figura D.27 – Índice de Yodo

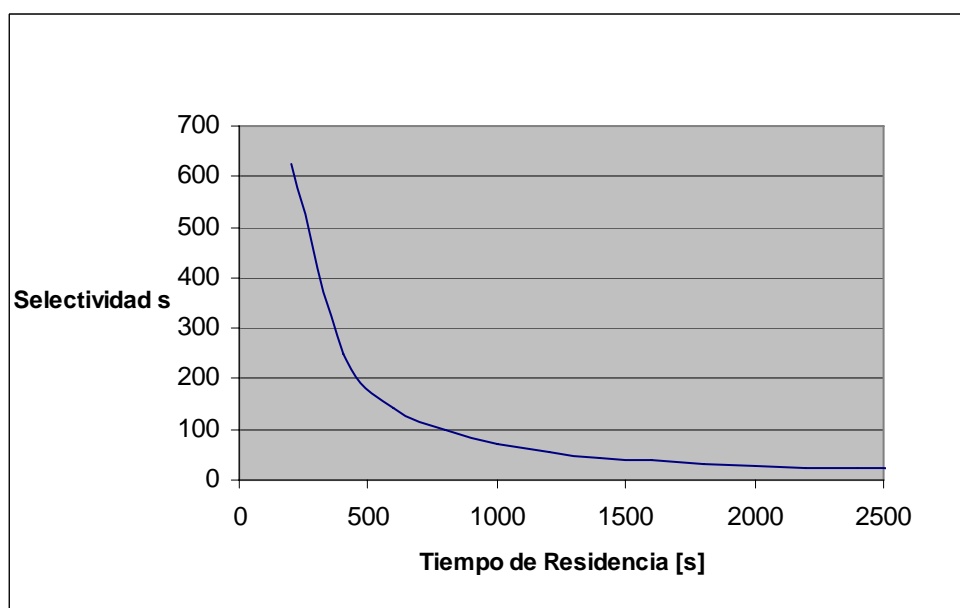


Figura D.25 – Selectividad



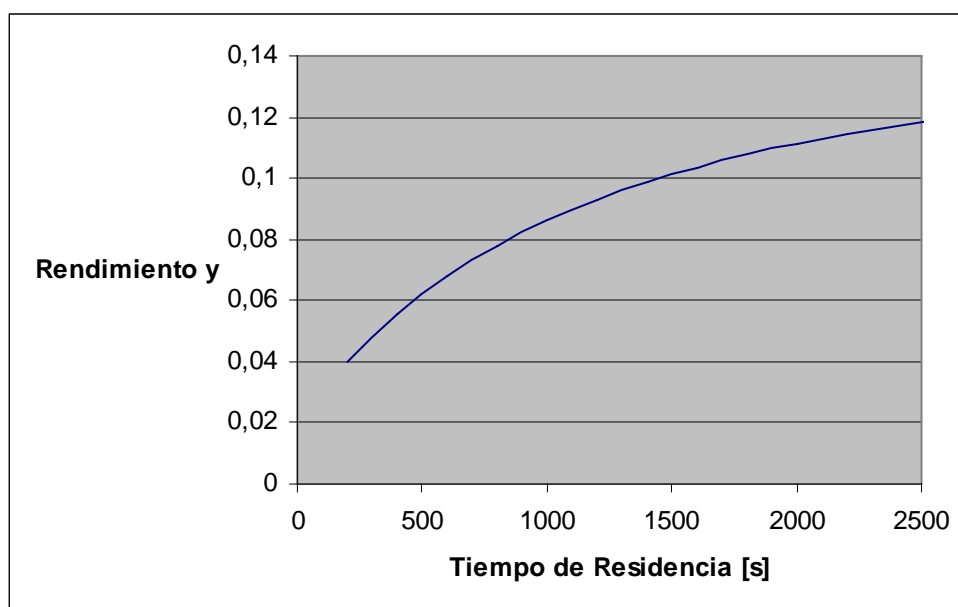


Figura D.28 – Rendimiento

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

La tabla D.11 resume las condiciones finales del reactor:

Tabla D.11 – Condiciones finales del reactor

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



La Figura D.29 muestra el esquema de optimización usado para obtener las características de la reacción.

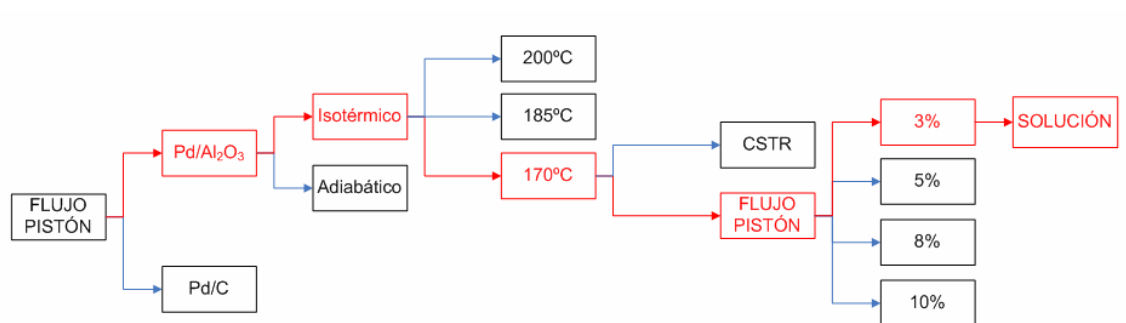


Figura D.29 – Esquema de Resolución



D.10 – Bibliografía

[1] KING, JERRY W., Hydrogenation of Vegetable Oils Using Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen. JAOCS., Vol. 78, no. 2, 2001.

[2] PERRY, ROBERT H. et al., Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York: McGraw-Hill 1984 Sexta edición.

[3] Apuntes de la asignatura: "Simulación y Optimización" impartida en la ETSEIB (UPC) durante el primer cuatrimestre del curso 2006-07.



ANEXO E – COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA Y DETERMINACIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS

Índice

E.1 – Introducción	3
E.2 – Componentes del aceite	3
E.3 – Determinación de las propiedades físico químicas de las mezcla	5
E.3.1 – Determinación de las propiedades de los componentes puros	5
E.4 – Bibliografía	9





E.1 – Introducción

Este Anexo E tiene como propósito describir los componentes de la mezcla así como, cuantificar las propiedades físico-químicas que permiten realizar el estudio de la reacción de hidrogenación del aceite de girasol. En este proyecto se han usado diferentes ecuaciones termodinámicas, puesto que se tiene que ver la ecuación que se acerca más a los datos experimentales. En este apartado se muestra el procedimiento seguido para la ecuación de Peng–Robinson.

E.2 – Componentes del aceite

La mezcla entrando en el reactor está compuesta de 95% molar en propano, 1% molar en hidrógeno y 4% molar en aceite de girasol. El aceite de girasol es una mezcla de triglicéridos. Un triglicérido es una combinación de una molécula de glicerol y de tres ácidos grasos (Figura E.1.).

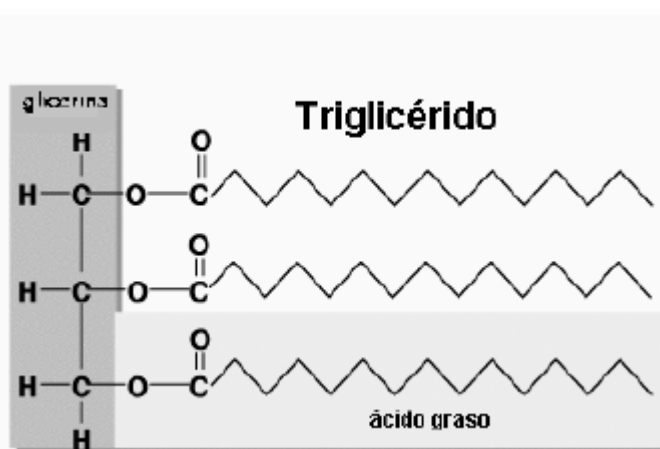


Figura E.1 – Composición de un triglicérido

Los principales ácidos grasos que componen los triglicéridos del aceite de girasol y sus fórmulas químicas y sus pesos moleculares están presentados en la Tabla E.1, así como la de los correspondientes triglicéridos.



Tabla E.1 – Ácidos grasos del aceite de girasol.

Nombre del ácido graso	Fórmula empírica	Fórmula empírica	Peso molecular en Kg/mol
Linolénico	Ln	$C_{18}H_{30}O_2$	278.43
Linoleico	L	$C_{18}H_{32}O_2$	278.43
Oleico (<i>cis</i>)	O	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46
Elaidico (<i>trans</i>)	E	$C_{18}H_{36}O_2$	282.46
Estearico	S	$C_{16}H_{32}O_2$	284.48
Palmítico	Pal	$C_{18}H_{34}O_2$	256.42

Tabla E.2 – Pesos moleculares de los triglicéridos puros del aceite de girasol

Nombre del triglicérido	Fórmula empírica	Fórmula empírica	Peso molecular en Kg/mol
Linolénico	LnLnLn	$C_{57}H_{92}O_6$	873.37
Linoleico	LLL	$C_{57}H_{98}O_6$	879.39
Oleico (<i>cis</i>)	OOO	$C_{57}H_{104}O_6$	885.43
Elaidico (<i>trans</i>)	EEE	$C_{57}H_{110}O_6$	885.43
Estearico	SSS	$C_{51}H_{98}O_6$	897.48
Palmítico	PalPalPal	$C_{57}H_{104}O_6$	807.32

En realidad, los triglicéridos no son puros, es decir que no están de la forma LLL o OOO sino que cada molécula de triglicéridos son de la forma LOL, LSO, LEE. Además, cuando se hacen los análisis para cuantificar las fracciones másicas de cada elemento dentro de la mezcla, se rompen las moléculas y se obtiene una mezcla de metilésteres asociados a los ácidos grasos que constituyen los triglicéridos, por lo que tenemos que conocer los pesos moleculares de los metilésteres.



Tabla E.3 – Pesos moleculares de los metilesters puros del aceite de girasol

Nombre del metilester	Fórmula empírica	Fórmula empírica	Peso molecular en Kg/mol
Linolénico	Ln	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292.46
Linoleico	L	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.47
Oleico (<i>cis</i>)	O	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.49
Elaidico (<i>trans</i>)	E	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.49
Estearico	S	C ₁₇ H ₃₈ O ₂	298.50
Palmítico	Pal	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	270.45

E.3 – Determinación de las propiedades físico químicas de las mezcla

Las propiedades de la mezcla se determinan considerando que los triglicéridos que forman parte del aceite de girasol son puros.

E.3.1 – Determinación de las propiedades de los componentes puros

Disponemos de las características en el punto crítico de cada componente interviniendo en la reacción de hidrogenación. Estas características están presentadas a continuación, en la tabla E.4:

Tabla E.4 – Características críticas del solvente, del hidrógeno y de los triglicéridos que intervienen en la reacción de hidrogenación.

Propiedad	Nombre	Propano	H ₂	Linoleico C18:2	Oleico C18:1 (<i>cis</i>)	Elaidico C18:1 (<i>trans</i>)	Estearico C18:0
m _w (kg/mol)	Masa molecular	0.04400	0.00200	0.87939	0.88543	0.88543	0.89148
T _c (K)	Temperatura crítica	370.15	32.98	883.8	867.2	900.7	901
P _c (Pa)	Presión crítica	4.26·10 ⁶	1.29·10 ⁶	5.07·10 ⁵	4.82·10 ⁵	4.64·10 ⁵	4.58·10 ⁵
ω	Factor acéntrico	0.152	-0.218	1.732	1.734	1.734	1.732



Éstos son los datos que se entrarán en el simulador Aspen para que calcule las propiedades físico-químicas restantes, así como parámetros de interacción binaria. Como se ve en el Anexo F, los datos generados por Aspen no acaban de coincidir con los resultados experimentales, con lo cual se tienen que variar los parámetros de las ecuaciones termodinámicas. A continuación se muestra cómo se han calculado los parámetros para la ecuación de Peng–Robinson.

Para describir cada componente en las condiciones de presión (200 bar) y de temperatura (entre 443 K y 483 K) de la reacción de hidrogenación, utilizamos la ecuación de Peng–Robinson (Ec. E.1):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(v-b)} \quad \text{Ec. E.1}$$

Con:

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ec. E.2}$$

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_R, \omega) \quad \text{Ec. E.3}$$

$$a(T_c) = 0.45724 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{Ec. E.4}$$

$$\alpha = [1 + \beta \cdot (1 - T_R^{0.5})]^2 \quad \text{Ec. E.5}$$

$$\beta = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \text{Ec. E.6}$$

Pr y Tr son la presión y la temperatura reducida respectivamente.



$$P_R = \frac{P}{P_c} \quad \text{Ec. E.7}$$

$$T_R = \frac{T}{T_c} \quad \text{Ec. E.8}$$

Los resultados se muestran en la Tabla E.5.

Tabla E.5 – Determinación de los coeficientes que intervienen en la ecuación de Peng Robinson con P=200 bar y T=170°C

°Componente	Propano	H ₂	Linoleico C18:2	Oleico C18:1 (<i>cis</i>)	Elaidico C18:1 (<i>trans</i>)	Esteárico C18:0
T_R	1.19	13.43	0.51	0.51	0.49	0.49
P_R	4.69	15.45	39.44	41.49	43.11	46.67
A	1.02	0.026	48.69	49.31	55.27	56.03
b	0.000006	0.00002	0.00113	0.00116	0.00126	0.00127
α	0.89	0.87	2.73	2.68	2.78	2.78
A	1.33	0.033	195.96	194.93	226.52	229.61
B	0.31	0.089	6.12	6.32	6.82	6.91

Estos parámetros de la ecuación de Peng–Robinson se han calculado como lo haría Aspen. Para el resto de ecuaciones termodinámicas (NTRL, RK–ASPEN...) el procedimiento es el mismo, aunque las ecuaciones son más complejas.



E.4 – Bibliografía

[1] HOWARD F. RASE, *Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts*, CRC Press 2000. p. 182

[2] 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.

[3] ROBERT C. REID, JOHN M. PRAUSNITZ, BRUCE E. POLING., *The Properties of Gases & Liquids.*, New York: McGraw–Hill 4ª Edición. p. 12–135

