



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Diseño de una planta para reciclaje de aceite de cocina usado de
la Escuela Naval Militar*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Carlos Gallego Montero

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro
Víctor Alfonsín Pérez

CURSO ACADÉMICO: 2015-2016

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Diseño de una planta para reciclaje de aceite de cocina usado de
la Escuela Naval Militar*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

El objeto del presente trabajo es el diseño de un proceso de obtención de biodiesel a partir de aceite usado de girasol desechado en la Escuela Naval Militar de Marín. Las cocinas de la escuela generan gran cantidad de aceite usado de girasol utilizado para fritura de alimentos. Este trabajo pretende aprovechar esos desechos para transformarlos en un combustible de origen biológico para aprovechar sus múltiples ventajas y comprometer a la escuela con las actuales políticas medioambientales.

El diseño de este proceso ha sido posible con la utilización de la herramienta informática Hysys, un software de simulación de procesos químicos en el que se puede recrear unas condiciones óptimas para obtener un biodiesel con la mayor calidad posible.

Este trabajo también propone de manera somera una posible ubicación de una planta de biodiesel que lleve a cabo el proceso diseñado para la Escuela Naval Militar

PALABRAS CLAVE

Biodiesel, biocombustible, aceite usado, reactor de conversión, Hysys

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por confiar en mí y apoyarme siempre en mis momentos más duros.

A mis hermanos y amigos por darme los ánimos necesarios que me han ayudado a soportar gran parte del esfuerzo dedicado a este trabajo.

A los directores de este trabajo por su disponibilidad y ayuda a lo largo de este trabajo.

CONTENIDO

Índice de Figuras	2
Índice de Tablas	3
Introducción y objetivos.....	4
1. Introducción.....	4
2. La transformación de la sociedad y el aumento de la demanda energética.....	4
3. Necesidad de independizarnos de los combustibles fósiles.....	5
4. La alternativa sostenible: El Biodiesel	7
5. Ventajas y desventajas del biodiesel	10
6. Transesterificación.....	11
6.1. Parámetros que afectan a la reacción de transesterificación	12
7. Caracterización de la materia prima	13
8. Biodiesel en España.....	14
9. Objetivos.....	16
Desarrollo explicativo	17
1. Descripción del apartado	17
2. Gestión medioambiental en la Escuela Naval Militar	17
3. Descripción general del proceso.....	18
4. Materias primas utilizadas	21
4.1. Aceite usado de girasol	21
4.2. Metanol.....	23
4.3. Catalizador	23
5. Desarrollo de las etapas del proceso.....	24
5.1. Pretratamiento de los reactivos	24
5.2. Proceso de transesterificación en el reactor 1	25
5.3. Proceso de purificación del biodiesel.....	25
5.4. Unidades que intervienen en el proceso.....	29
6. Características del biodiesel obtenido.	40
7. Emplazamiento y coste	41
Conclusiones y líneas futuras	44
1. Conclusiones.....	44
2. Líneas de futuro	45
Bibliografía.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Demanda energética mundial en 2013 y en 2040	6
Figura 2: Emisiones de gases de efecto invernadero por países en porcentaje en 2011 (Fuente: ieee, 2011).....	7
Figura 3: Reacción de transesterificación.....	11
Figura 4: Conversión de triglicéridos a metilésteres	12
Figura 5: Reacción de saponificación.....	12
Figura 6: Reacción de neutralización del catalizador básico con un ácido graso.....	13
Figura 7: Diagrama del proceso planteado para la producción de biodiesel	19
Figura 8: Esquema de un decantador.....	26
Figura 9: Pesos moleculares de los ácidos grasos.....	27
Figura 10: Esquema general del proceso diseñado en Hysys	28
Figura 11: Generación de tablas en Hysys.....	29
Figura 12: Unidad de pretratamiento del aceite.....	29
Figura 13: Unidad de pretratamiento del metanol y el catalizador.....	30
Figura 14: Reactor de transesterificación	32
Figura 15: Unidad de separación del glicerol	33
Figura 16: Unidad de mezclado de ácido sulfúrico	34
Figura 17: Reactor de neutralización.....	35
Figura 18: Segunda unidad de separación	36
Figura 19 Unidad de destilado y recirculación	37
Figura 20: Vista general de la ENM y posible ubicación de la planta de biodiesel	42
Figura 21: Esquema de la instalación de la planta de biodiesel en la Escuela Naval Militar.....	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Norma UNE EN 14214.....	9
Tabla 2: Rendimiento de diferentes productos agrícolas para obtención de biodiesel [20].	13
Tabla 3: Consumo de biocombustibles en gasóleo en 2102-2013[22]	15
Tabla 4: Plantas de biodiesel en España [25]	15
Tabla 5: Composición de ácidos grasos de diversos aceites sin usar [30].....	21
Tabla 6: Composición de metilésteres de ácidos grasos (FAMES) obtenida en un laboratorio...22	
Tabla 7: Pesos moleculares de los ácidos grasos.....	22
Tabla 8: Condiciones de entrada y salida de los flujos en la unidad de pretratamiento del aceite	30
Tabla 9: Fracciones molares de los flujos en la unidad de pretratamiento del aceite.....	30
Tabla 10: Condiciones de entrada y salida de los flujos en la unidad de pretratamiento del metanol y el catalizador	31
Tabla 11: Fracción molar de los flujos en la unidad de pretratamiento del metanol y del catalizador.....	31
Tabla 12: Condiciones de entrada y salida de los flujos en el reactor de transesterificación.....	32
Tabla 13: Fracción molar de los flujos en el reactor de transesterificación	32
Tabla 14: Condiciones de los flujos de entrada y salida en la unidad de separación del glicerol	33
Tabla 15: Fracción molar de los flujos en la unidad de separación del glicerol.....	33
Tabla 16: Condiciones de los flujos de entrada y salida en la unidad de mezclado con ácido sulfúrico	34
Tabla 17: Fracción molar de los flujos en la unidad de mezclado con ácido sulfúrico	35
Tabla 18: Condiciones de los flujos de entrada y salida en el reactor de neutralización.....	35
Tabla 19: Fracción molar de los flujos en el reactor de neutralización.....	36
Tabla 20: Condiciones de entrada y salida de los flujos en la segunda unidad de separación	37
Tabla 21: Fracción molar de los flujos en la segunda unidad de separación.....	37
Tabla 22: Fracciones molares en los distintas secciones de la torre de destilación.....	38
Tabla 23: Condiciones de entrada y salida de los flujos en la torre de destilación y unidad de recirculación del metanol.....	39
Tabla 24: Fracciones molares de los flujos en la torre de destilación y unidad de recirculación del metanol.....	39
Tabla 25: Comparativa de propiedades entre la norma UNE EN 14214 y el biodiesel obtenido	40
Tabla 26: Precio de costes de los equipos.....	43

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. Introducción

El estilo de vida actual, los niveles de confort alcanzados y el desarrollo industrial y tecnológico, tienen un alto precio desde el punto de vista energético, medioambiental y de extenuación de recursos naturales y materias primas. A medida que se abren nuevas puertas a los descubrimientos, junto con el desenfrenado crecimiento de la población mundial, que, según un el informe conciso de Naciones Unidas [1] sobre la situación demográfica en el mundo, se estima en un crecimiento anual de 81,7 millones de personas en los últimos 5 años, hacen que la demanda energética en el mundo esté en constante crecimiento. El incremento de la demanda produce dos problemas fundamentales, el agotamiento de los combustibles fósiles (carbón, gas e hidrocarburos) y el problema medioambiental producido por la combustión de los mismos.

Es por ello por lo que se debe trabajar en dos líneas de trabajo, la búsqueda de combustibles inocuos o al menos con poco impacto sobre el medio ambiente, y la implantación de energías renovables.

2. La transformación de la sociedad y el aumento de la demanda energética

La energía es sinónimo de evolución, ya que a medida que el ser humano descubría nuevas fuentes de energía y como aprovecharlas, esto suponía un salto cualitativo a su forma de vivir. Por una parte mejorando sus condiciones de vida y supliendo de mejor manera sus necesidades básicas, y por otra parte accediendo a nuevas tecnologías que le permitía el desarrollo de actividades más complejas.

La llegada de la primera revolución industrial allá por la Inglaterra del siglo XVIII trajo consigo los inventos de mayor relevancia de la época, que cambiarían para siempre el curso de la historia de la civilización. El ser humano prescindía cada vez más de su fuerza física y mano de obra, ya que existían máquinas que desarrollaban labores de manera mucho más eficaz y sin fatiga.

Con la llegada de la máquina de vapor, el ser humano consiguió un método eficaz y rápido de obtener energía a partir de la combustión del carbón.

Por primera vez, la humanidad podía realizar tareas agrícolas o industriales prescindiendo del esfuerzo de las personas o animales. Este invento propició la agricultura a gran escala y el desarrollo de las industrias. Al mejorar los medios de producción se produjo una migración masiva del campo a las ciudades, donde estaban las fábricas, cambiando la estructura de la sociedad.

La sociedad experimenta una gran transformación, cuando en los países de Europa Occidental comienza una gran producción de artículos que ya no se fabrican a mano sino en grandes fábricas mecanizadas. La necesidad de vender las grandes cantidades de productos elaborados en las fábricas provoca la competencia entre empresas y el nacimiento de la actual sociedad de consumo.

Posteriormente con la aparición de la máquina de vapor, surgen los primeros motores de combustión, que suministran la energía necesaria a grandes y potentes máquinas. Estos motores utilizarían el carbón como fuente de energía, comenzando la dependencia de este recurso por parte de las grandes industrias y principales medios de transporte y como consecuencia los problemas de explotación de este recurso.

En la segunda revolución industrial, el conocimiento científico y tecnológico se dispara, surgiendo inventos como aplicación de la electricidad y la electrónica, dando lugar a la revolución en las comunicaciones como el teléfono y la radio.

Con el tiempo el carbón se va viendo reemplazado como primera fuente de energía por los productos derivados del petróleo: la invención del automóvil cambiará de manera irreversible la vida en la ciudad y las dos tecnologías estrella de la época, petróleo y electricidad, supondrán dos alternativas para la evolución de medios de transporte como el ferrocarril, los barcos, los tranvías, el metro o el avión.

3. Necesidad de independizarnos de los combustibles fósiles

El petróleo es un compuesto complejo de productos orgánicos en el que coexisten partes sólidas, líquidas y gaseosas [2]. Por una parte, está formado por compuestos denominados hidrocarburos insolubles en agua, y por otra, por pequeñas cantidades de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales.

El crudo es de origen fósil, fruto de la transformación de materia orgánica procedente de zooplancton y algas que se fueron depositando en grandes cantidades en fondos del mar sin oxígeno, que posteriormente quedaron enterrados bajo grandes y pesadas capas de sedimentos.

Esto quiere decir que es un recurso limitado, cuya duración como fuente energética depende del volumen de los yacimientos existentes. Por eso, el petróleo, está encuadrado dentro de las denominadas energías no renovables.

Hoy en día la dependencia energética del petróleo y sus derivados en países del primer mundo es muy alta y sigue creciendo. Es la fuente de energía más importante actualmente, sobre la que se sustenta la estructura y la forma de vida de las grandes ciudades gracias a un suministro continuo de petróleo.

En un informe mensual de la OPEP (Organización de países exportadores de petróleo) [3], se estimó un crecimiento anual de la demanda mundial de crudo en 2015 de un 1,38 %, lo que se estima en una demanda de 92,70 millones de barriles al día. Para 2016 se espera un crecimiento de la demanda mundial de petróleo de 1,34 millones de barriles, batiendo un record de nivel de consumo de 94,04 millones de barriles al día.

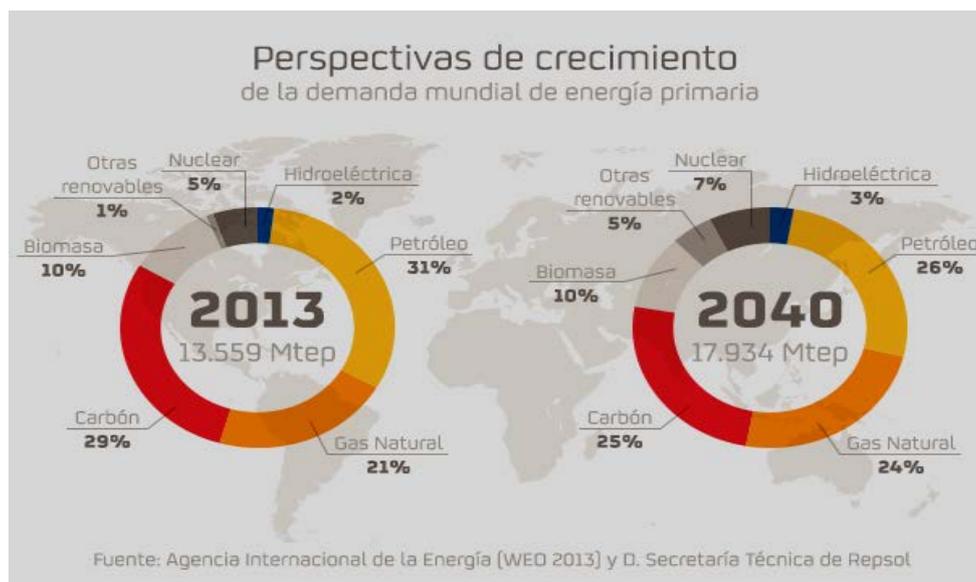


Figura 1: Demanda energética mundial en 2013 y en 2040

Sin embargo la estabilidad ambiental y nuestro actual modelo energético son incompatibles, ya que su combustión trae consigo efectos perjudiciales para el medio ambiente como es la generación de gases de efecto invernadero o GEI.

En la actualidad, el cuarto informe del grupo Intergubernamental sobre el cambio climático de la ONU (IPCC) [4] refleja un alto consenso sobre las causas y efectos del cambio climático, por lo que hoy en día pocos son los que discuten la vinculación entre cambio climático y las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Los principales países emisores de GEI se relacionan en la figura 2. Esto lleva a la toma de decisiones difíciles, ya que por un lado el cambio climático tendrá repercusiones a nivel global sobre el bienestar humano, pero por otro lado el suministro energético es fundamental para garantizar las necesidades básicas de iluminación, calefacción o transporte.

Las consecuencias del denominado efecto invernadero aun no están claras. Los gases de efecto invernadero actúan como una capa que permite el paso de las radiaciones solares de onda corta pero impiden la salida de las radiaciones térmicas emanadas desde la superficie terrestre.

Según el estudio *Cambio climático mundial, origen y consecuencias* [5] los principales GEI son el vapor de agua, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nítrico (N_2O), fluorocarbonos halogenados (HCFC), ozono (O_3) y hidrofluorocarbonos (HFC) entre otros. Algunos de estos gases se encuentran de manera natural en pequeñas cantidades en la atmósfera, permitiendo que la temperatura media del planeta sea de $15\text{ }^\circ\text{C}$. Pero la contribución al aumento excesivo de estos gases por actividad del ser humano, produce un recalentamiento de la superficie terrestre, mayor del que se produciría de manera natural, produciendo variaciones en los patrones climáticos actuales.

Mencionados los principales GEI emitidos, se puede observar que los principales responsables de esta gran cuota de emisión del sector energético corresponden a los combustibles fósiles. El consumo de petróleo representa el 50 % de las emisiones de CO_2 en la UE, el gas natural el 22 % y el carbón el 28 %. Como consecuencia a la alteración climática, los polos se derriten, trayendo consigo un aumento del nivel del mar que provocará inundaciones en zonas costeras. En otras zonas, la falta de precipitaciones producirá desertificación por lo que perjudicará la agricultura y los recursos hídricos, además de la extinción de especies tanto animales como vegetales.

A priori la solución radica en un cambio en el modelo energético. Esto no es tarea fácil, ya que muchos países en crecimiento tienen fuertes demandas energéticas, cuya restricción puede

comprometer sus modelos de desarrollo económico. Esto quiere decir que el acuerdo global es difícil, por lo que hay que empezar por pequeñas negociaciones.

El primer intento de abordaje al problema del cambio climático fue el acuerdo internacional que dió lugar al protocolo de Kyoto [6] en 1997 en el ámbito de las Naciones Unidas. En él, se fijan una reducción de las emisiones de un 8 % con respecto a los valores de 1990, por parte de los países que ratifican este protocolo. Sin embargo en virtud del cuarto informe de la IPCC, tiene lugar la 15ª conferencia de las Naciones Unidas [7] sobre el cambio climático donde se establece que el aumento de la temperatura mundial debe estar por debajo de los 2 °C, lo cual supone la adopción de medidas más radicales y complejas por parte de los países industrializados y los países en vías de desarrollo [8], teniendo lugar el desacuerdo internacional.

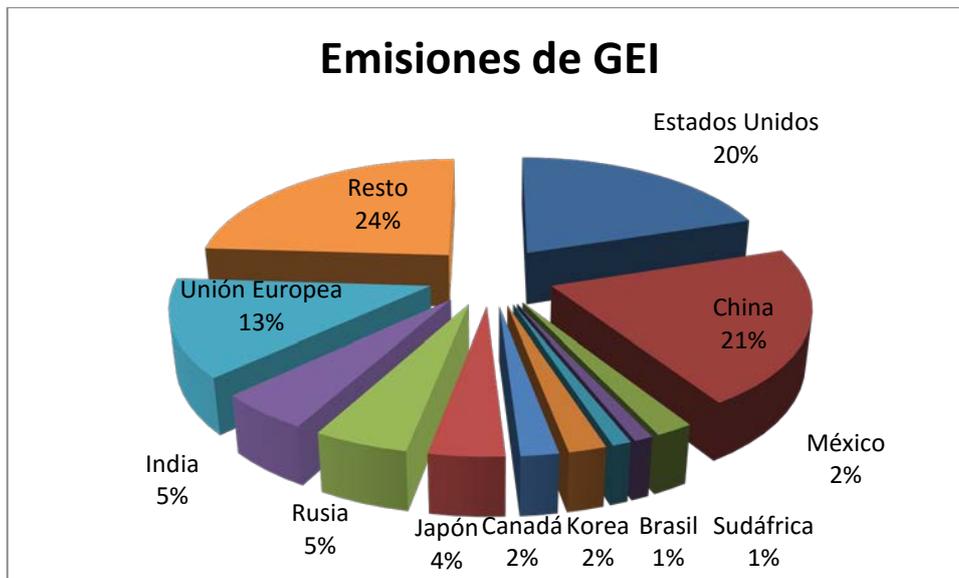


Figura 2: Emisiones de gases de efecto invernadero por países en porcentaje en 2011 (Fuente: iee, 2011)

Aunque se están dando los primeros pasos hacia el cambio, los responsables del planeamiento de las políticas medioambientales siguen dando soluciones dependientes de los combustibles fósiles, como reemplazar el petróleo y el carbón por gas natural, los cuales son también perecederos. En el caso del gas natural las reservas mundiales, se estiman alrededor de los 140 billones de m³, que al actual ritmo de consumo podrían extinguirse antes del 2035. Si explotáramos totalmente los yacimientos carboníferos obtendríamos 130 billones de m³ adicionales, pero los riesgos medioambientales serían demasiado altos.

El cambio del actual modelo energético no solo incluye la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, sino que se debe desarrollar y explotar nuevas formas de energías para la independencia gradual de los combustibles fósiles. Cualquiera que sea la solución al problema del cambio climático, debe pasar por utilizar nuevas fuentes de energía más limpias e inagotables, por lo que las denominadas energías renovables deben de jugar un papel fundamental.

4. La alternativa sostenible: El Biodiesel

El creciente interés por el manejo eficiente de los recursos energéticos, ha desembocado en un aceleramiento de la producción y utilización de los denominados biocombustibles en muchas partes del mundo. Estos surgen como una alternativa viable a los combustibles fósiles y que se obtienen a partir del procesamiento de productos agroindustriales o de residuos orgánicos, también llamado

biomasa: plantas leñosas y herbáceas, residuos de la agricultura y la actividad forestal, y gran cantidad de desechos industriales, como los desperdicios de la industria alimenticia. Dado que la materia prima de los biocombustibles es materia orgánica, se pueden considerar como un combustible renovable y biodegradable.

La idea de la utilización de aceites vegetales como biodiesel no es ninguna novedad, puesto que ya el mismo Rudolf Diesel fabricó en 1909 el primer motor diesel que funcionaba a partir de aceite vegetal procedente de cacahuets. El mismo Diesel, afirmó al cabo de tres años que “el uso de aceites vegetales para combustible puede parecer insignificante hoy, pero tales aceites pueden llegar a ser, en el curso del tiempo, tan importantes como el petróleo y los productos de alquitrán de la actualidad” [9].

Los biocombustibles se pueden clasificar [10] en biocombustibles de primera generación y de segunda generación. Los combustibles de primera generación son el etanol y el biodiesel que se obtienen a partir de cultivos como la caña de azúcar, el maíz, la palma, la soja, girasol, entre otros, mientras que los de segunda generación son aquellos que se obtienen a partir de materias primas que no son fuentes de alimento. Algunos autores sin embargo hablan de una tercera generación [11].

En concreto el biodiesel, se define [12] como “Éster metílico producido a partir de un aceite vegetal o animal de calidad similar al gasóleo, para su uso como biocarburante”.

El biodiesel se produce fundamentalmente a partir de aceites vegetales, aunque también se puede utilizar como materia prima grasas animales. El proceso generalmente tiene lugar mediante una reacción de transesterificación en donde se emplea alcohol como reactante, el cual puede tener también un origen vegetal, acentuando así las características renovables de este combustible.

El término biodiesel se compone de dos palabras “bio” y “diesel”. El término “bio” hace referencia a su origen biológico por la materia prima empleada para su obtención, lo que supone una ventaja frente a su competidor directo, el diesel, de donde viene el segundo término.

Además el biodiesel, al ser un combustible oxigenado, tiene una combustión muy limpia y eficiente, por lo que reduce las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera en comparación con los combustibles derivados del petróleo.

Para el uso del biodiesel como combustible, este debe cumplir una serie de requisitos físicos y químicos que vienen regulados en la norma estándar de la Unión Europea, UNE EN 14214 [13], para asegurar una combustión eficiente y limpia, mientras que en Estados Unidos lo regula la norma ASTM D6751 [14]. La EPA (Agencia de Protección del Medio Ambiente) ya ha aprobado el uso del biodiesel como combustible y aditivo, siempre que se cumplan las especificaciones recogidas en la norma.

Ensayo	Unidades	Mínimo	Máximo	Norma de ensayo
Contenido en éster	% (m/m)	96,5	-	PrEN14103
Densidad a 15°	Kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad a 40°	mm ² /s	3,5	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	-	ISO 3104
Contenido en azufre	mg/kg	-	10	PrEN20846
Residuo carbonoso	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Número de cetano		51	-	EN ISO 5165
Contenido en cenizas de sulfatos	% (m/m)		0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	Clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	Horas	6	-	PrEN 14112
Valor ácido	mg KOH/g m muestra	-	0,5	PrEN 14104
Índice de yodo	g l/100g muestra	-	120	PrEN 14111
Metiléster linoléico	% (m/m)	-	12	PrEN 14103
Metiléster poliinsaturados	% (m/m)	-	1	
Contenido en metanol	% (m/m)	-	0,2	prEN14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	-	0,8	prEN14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	-	0,2	prEN14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	-	0,2	prEN14105
Glicerina libre	% (m/m)	-	0,02	prEN14105
Glicerina total	% (m/m)	-	0,25	prEN14105
Metales grupo I(Na+K)	mg/kg	-	5	prEN14108/14109
Metales grupo II(Ca+Mg)	mg/kg	-	5	PrEN14538
Contenido en fósforo	mg/kg	-	10	PrEN 14107
POFF	°C	-	Según época y país	EN 116

Tabla 1: Norma UNE EN 14214

5. Ventajas y desventajas del biodiesel

Actualmente, en países de la Unión Europea, Estados Unidos, y países de América latina, están promulgando políticas de fomento en la utilización de los biocombustibles y energías alternativas de origen renovable. En la Unión Europea estas medidas vienen recogidas en la directiva 2015/1513 del Parlamento Europeo y en España en concreto, en el Real Decreto del BOE nº 291 [15], especialmente para su uso en materia de transportes.

No es de extrañar que poco a poco, el diesel derivado del petróleo se vea reemplazado gradualmente por el biodiesel, ya que las ventajas que ofrece sobre el diesel son considerables a nivel ambiental, técnico, social, de salud y en menor medida, económicas [9,12,16,19].

- Se puede considerar que la tasa de emisión de CO₂ durante la combustión del biodiesel tiene es nula, ya que el CO₂ sigue un ciclo en el cual la cantidad emitida se compensa con la absorbida por la planta oleaginosa de la cual se extrajo la materia prima para la obtención del biodiesel.
- La dependencia de los combustibles fósiles disminuye a medida que se van sustituyendo por los combustibles de origen biológico. Hoy en día se suele mezclar el biodiesel en un porcentaje determinado con el diesel de origen fósil.
- Permite el aprovechamiento de terrenos para el cultivo de materia prima para la producción de biocombustibles. Esto permite a productores agrícolas autoabastecerse en términos de micro economía y poder independizarse más del uso de combustibles fósiles.
- El biodiesel no contienen sustancias tan perjudiciales para la salud como los hidrocarburos, los cuales contienen sustancias de carácter cancerígeno, como aromáticos y bencenos. Además no contienen azufre.
- Permite reducir el impacto medioambiental que supondría un vertido accidental sobre mares, ríos y acuíferos
- No contribuye a la emisión de gases de efecto invernadero como el monóxido de carbono, óxidos de azufre, y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- Gracias a su origen biológico, el medio ambiente es capaz de biodegradarlo en un periodo relativamente corto, ya que se degrada 4 o 5 veces más rápido que el diesel fósil. Además, al mezclar el biodiesel con el diesel, este hace que se acelere el proceso de biodegradación total de la mezcla. Por ejemplo, mezclas de un 20 % biodiesel y un 80 % diesel (B20) se degradan el doble de rápido que si solo fuese diesel derivado del petróleo en su totalidad.
- Se aprovechan los residuos. Normalmente la gestión de los residuos supone un coste económico y energético para las empresas y para la sociedad. En el caso del aprovechamiento de los residuos en forma de aceite vegetal para biocombustible, se consigue la reducción en los costes del tratamiento y evacuación del residuo y los costos relacionados con la posible contaminación ambiental.
- Sus características como disolvente son capaces de degradar y ablandar ciertos materiales, incluso diesel fósil.
- Mayor poder lubricante, con lo que se disminuye la necesidad de incluir aditivos en el combustible.
- Posee un punto de inflamación que está por encima de los 100 °C por lo que es más seguro de manejar y transportar.

A pesar de estas ventajas, existen factores en contra que dificultan la expansión y el empleo parcial o total del biodiesel [17], mostrando puntos de vista muy diferentes acerca de su futuro.

- Las actuales leyes de protección de tierras y deforestación y conservación de la biodiversidad dificultan la expansión de áreas para cultivo.
- Erosión, desertización y degradación de las tierras por el uso humano, la fertilidad de las tierras y el cambio climático, provocando pérdidas importantes. Un estudio refleja como un cambio de 1 °C en la temperatura se asoció con una pérdida del 10 % en la producción de arroz en Asia en 25 años y un 17 % de maíz y soja en EEUU en 16 años.
- La expansión previsible de cultivos para la creciente demanda de alimento tanto humano como animal.
- Expansión de la urbanización y cultivos para usos no alimenticios como algodón o tabaco, que crecen al mismo ritmo al que lo hace la población mundial.
- Según el informe de Naciones Unidas [HDR2006] la creciente escasez de agua perjudica gravemente a los terrenos de cultivo, cuya productividad se vería disminuida o sería nula si se abandonasen, por lo que la extensión efectiva de los cultivos se reduciría y con ello, la materia prima para los biocombustibles.

6. Transesterificación

Existen cuatro métodos principales para transformar los aceites vegetales en carburantes. Estos cuatro métodos son: el uso directo de aceites y mezcla de las mismas con gasóleo mineral, micro-emulsiones, craqueo térmico y transesterificación. Sin embargo, este último presenta la opción con mayor ventaja económica, velocidad de reacción, rendimiento y calidad del producto obtenido, por lo que es el método más utilizado [18] y el que se utilizará en este trabajo.

En la reacción de transesterificación de un aceite o grasa animal, los triglicéridos reaccionan con un alcohol de bajo peso molecular, generalmente metanol o etanol, produciendo metilésteres (biodiesel) y glicerina. Para que la reacción transcurra a una velocidad adecuada, se utiliza un catalizador de base fuerte como el hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, aunque también se consideran óxidos metálicos y carbonatos, teniendo los primeros un uso más extendido.

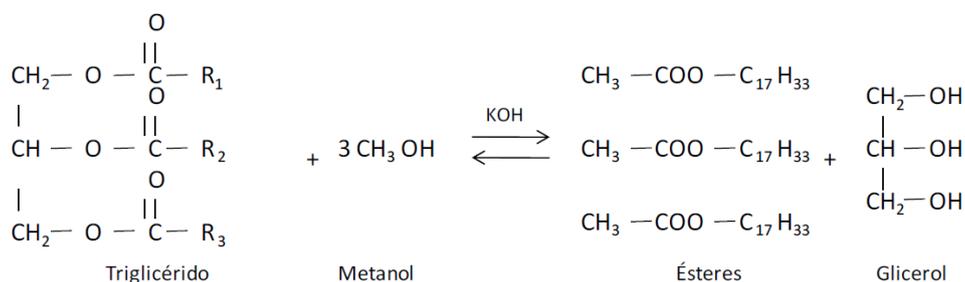


Figura 3: Reacción de transesterificación

El proceso global consiste en una serie de reacciones reversibles consecutivas, como se muestra en la figura 4. El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, mientras es seguido por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y de monoglicéridos a glicerol, produciendo una molécula de metiléster de cada glicérido en cada etapa.

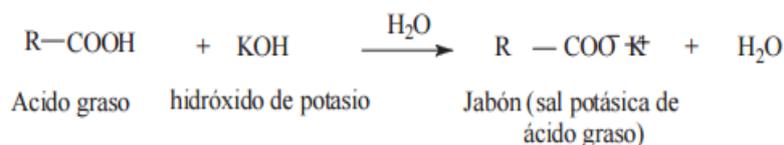


Figura 6: Reacción de neutralización del catalizador básico con un ácido graso

El proceso de transesterificación puede ocurrir a diferentes temperaturas dependiendo de los reactivos. Generalmente a mayor temperatura mayor será la velocidad de la reacción [21] y mayor será la pureza de la fase éster. Sin embargo, hay que tener precaución de no elevar demasiado la temperatura, ya que puede provocar un efecto negativo ya que favorece la reacción de saponificación y puede evaporar parte del alcohol empleado al tener este un punto de ebullición bajo.

7. Caracterización de la materia prima

Para la producción de biodiesel, existen multitud de materias primas que ofrecen los triglicéridos necesarios para obtener los metilésteres que dan cuerpo al biodiesel.

Las materias primas más utilizadas en la actualidad son los aceites vegetales, especialmente de colza y girasol en el caso de Europa. El problema que presenta la producción en masa de estos aceites, con la finalidad de producción de biodiesel, es que ello repercutiría significativamente el suministro de alimento y sus costes. La siguiente tabla muestra el rendimiento de diferentes productos agrícolas expresado a la hora de obtener biodiesel, expresado en litros por hectárea.

Cultivo	Semilla kg/ha	Aceite		Biodiesel	
		%	Kg/ha	Litros /ha	Litros/ha
Algas-materia seca	9849	70	6894	7660	7354
Palma	25000	20	5000	5950	5712
Jatropha	3500	40	1400	1505	1445
Ricino	2500	50	1250	1344	1290
Maní	2000	50	995	1070	1027
Colza	2000	44	880	946	908
Girasol	1960	40	784	843	809
Tung	3000	20	600	645	619
Soja	2700	18	486	523	502
Cártamo	1200	40	480	516	495
Algodón	930	16	149	160	154

Tabla 2: Rendimiento de diferentes productos agrícolas para obtención de biodiesel [20].

También, existen otras materias primas menos utilizadas que los aceites vegetales convencionales que a continuación se mencionan.

- Aceites vegetales alternativos: *brassica carinata*, *cynara carduculus*, *camelina sativa*, *crambe abyssinica*, *jatropha curcas*, *pogonius* y ricino
- Aceites de semillas modificadas genéticamente: girasol alto oleico
- Grasas animales
- Aceites de fritura usados
- Microalgas [11]

Otra materia prima muy importante son los aceites usados, pues además de ser una materia prima muy barata, se solventa el problema de su tratamiento como residuos, tanto los costes como su gestión. En este trabajo se ha utilizado esta última, en concreto el aceite de girasol usado de la cocina de la Escuela Naval Militar.

8. Biodiesel en España

En el actual contexto energético mundial, los países desarrollados han fomentado el uso de las energías renovables de cara a la sostenibilidad y al sustento energético en el futuro. Centrándonos en los biocombustibles, según un informe de Infinita Renovables [22], se estima que la evolución del mercado mundial del biodiesel ha crecido desde 2008 un 65 %, aunque hoy en día este ritmo de crecimiento ha disminuido. Son muchos ya los países que contribuyen a fomentar el mercado de los biocombustibles, siendo los principales líderes Estados Unidos, Indonesia, Brasil, Alemania y Argentina hasta el momento.

En la Unión Europea se ha apostado también por esta iniciativa y tras la publicación de la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo [23], la producción de biocombustibles se ha visto fomentada enormemente, habiéndose producido en 2013 un total de 23 millones de toneladas con más de 270 plantas de obtención de biodiesel. Sin embargo, desde 2013, el contexto internacional ha estancado la industria europea debido a diversos factores, como las importaciones desleales de biodiesel procedentes de Argentina e Indonesia y las medidas antidumping, el descenso del precio del petróleo y el lento crecimiento económico global. Pero la industria europea se presenta como un claro competidor ante Estados Unidos como proveedor de biodiesel ante su enorme capacidad de producción, y pese a su estancamiento, se siguen fomentando planes de apoyo a este sector para unas mejores perspectivas para la industria europea de aquí al futuro.

Entre los países de la Unión Europea que más destacan en el sector de los biocombustibles [24], se encuentran Alemania, seguido de Francia y Holanda, los cuales concentran el 60 % de la producción de biodiesel en Europa. En el 2013 la producción en España disminuyó debido al cierre de 15 plantas de biodiesel y cerca del 85% restantes estuvieron paradas o funcionando a mínimos.

Ranking	País	2013	2012
1	Francia	2.293.324 Tn	2.268.977 Tn
2	Alemania	1.954.811 Tn	2.190.767 Tn
3	Italia	1.169.175 Tn	1.263.288 Tn
4	España	816.461 Tn	1.899.294 Tn
5	Reino Unido	603.755 Tn	497.349Tn

Tabla 3: Consumo de biocombustibles en gasóleo en 2102-2013[22]

En concreto España, según los datos ofrecidos por Infinita Renovables [22] sitúa como el primer país de la UE en mayor capacidad de producción y sin embargo es el cuarto productor de biodiesel. Es uno de los países que más ha incrementado su capacidad de producción tras haber multiplicado por siete el número de plantas de producción de biodiesel en los últimos cuatro años, con un total de 53 plantas en funcionamiento, llegando a una capacidad de producción total de 4,3 millones de toneladas anuales de biodiesel. Sin embargo la poca demanda de biocombustibles en España debido.

Nombre	Localidad	Provincia	Capacidad de Producción (Tn)
Bgal Carburantes de Galicia	Begonte	Lugo	35.000
Biocarburantes Almadén (Grupo Activos)	Almadén	Ciudad Real	32.000
Biocarburantes CLM (Natura)	Ocaña	Toledo	105.000
Biocarburantes de Castilla (Biocast)	Valdescorriel	Zamora	20.000
Biocemsa	Elda	Alicante	20.000
Biocom Energía	Algemesí	Valencia	110.000
Biocombustibles de Ziérbana (BZ)	Zierbena	Vizcaya	200.000
Biodiesel Andalucía 2004 (BIDA)	Fuentes de Andalucía	Sevilla	36.000
Biodiesel Caparroso EHN (Acciona Energía)	Caparroso	Navarra	70.000
Biodiesel Castilla La Mancha (Biodiésel CLM)	Santa Olalla	Toledo	45.000
Biodiésel de Aragón (Bioarag)	Altorricón	Huesca	50.000
Biodiesel De Los Arcos (Solartia)	Los Arcos	Navarra	35.000
Bionet Europa	Reus	Tarragona	50.000
Bionor Transformación	Berantevilla	Álava	30.000
Combunet	Monzón	Huesca	50.000
Combustibles Ecológicos Biotel	Barajas de Melo	Cuenca	72.000
Ecoproma Montalbo	Montalbo	Cuenca	50.000
Egal Biodiesel	Cerceda	A Coruña	40.000
Entabán Biocombustibles del Guadalquivir	Sevilla	Sevilla	50.000
Grupo Ecológico Natural (GEN)	Llucmajor	Baleares	33.000
Hispaenergy del Cerrato	Quintana del Puente	Palencia	30.000
Infinita Renovables Castellón	Castellón	Castellón	300.000
Linares Biodiesel Technologies	Linares	Jaén	100.000
Saras Energía	Valle de Escombreras	Murcia	200.000
Stocks del Vallés BDP	Barcelona	Barcelona	31.000
UTE Isolux Infinita Renovables Corsan Covian	Fuentes de Andalucía	Sevilla	150.000
Iniciativa Energéticas S.L	Calahorra	La Rioja	250.000

Tabla 4: Plantas de biodiesel en España [25]

Para el cumplimiento de los objetivos impuestos en la directiva anteriormente mencionada, el Gobierno español debería recuperar el objetivo global del 7 % para los biocombustibles en gasóleo de automoción que redujo en 2013 al 4,1 %.

Actualmente España está a la vanguardia en I+D+i en lo referente al biodiesel, gracias a proyectos como el proyecto de Investigación para el Impulso del Biodiesel en España (PIIBE), coordinado por Repsol, el cual tuvo como objetivo incorporar este carburante al mercado nacional.

También, el uso del biodiesel en España ha motivado la aparición de proyectos que indagan en los procesos y las tecnologías que se encuentran detrás de la obtención del mismo, así como diversos estudios sobre los procesos de producción de biodiesel a pequeña escala a fin de encontrar la topología adecuada en su diseño para obtener el máximo beneficio posible

9. Objetivos

El fin de este trabajo es el diseño de un proceso de obtención de biodiesel para su posterior utilización en la Escuela Naval Militar de Marín (ENM). El interés que posee el aceite de girasol usado es que es una fuente de energía renovable, ya que podemos extraer de él un combustible de origen biológico del que se pueden aprovechar las múltiples ventajas, especialmente ambientales. Además se contribuye al desarrollo de los biocombustibles fomentando así el vínculo entre la ENM y la sostenibilidad ambiental.

El trabajo pretende diseñar un proceso en el cual se aprovechen esta valiosa materia prima, para una posible implantación en una planta de obtención de biodiesel.

Los objetivos en los que se centró el presente trabajo son los siguientes:

- Estudio y familiarización con la herramienta de trabajo Hysys, para poder llevar a cabo una simulación lo más realista posible
- Estudio del proceso de transesterificación y descomposición de los triglicéridos, además del estudio de los factores que más influyen en este proceso.
- Estudio de las condiciones óptimas de presión y temperatura necesarias para obtener un buen rendimiento en la reacción
- Estudio de la secuencia de transformación y purificación del biodiesel, así como el diseño de un proceso sencillo que integre todos los equipos necesarios para llevar a cabo el proceso de obtención de biodiesel con la mayor calidad posible
- Estudio de la influencia de las etapas de purificación del biodiesel y seguimiento de la evolución de los metilésteres a lo largo de todo el proceso

DESARROLLO EXPLICATIVO

1. Descripción del apartado

En el presente capítulo se procederá a describir como tiene lugar el proceso de obtención de biodiesel, así como todos los aspectos que se han tenido que considerar a la hora diseñarlo. Se tratarán los aspectos relacionados desde el punto de vista químico, desde la elección de las materias primas así como el estudio de las reacciones que tienen lugar a lo largo del proceso, y también desde el punto de vista constructivo, en el cual se describirá cada uno de los equipos que participan en el proceso para que este tenga lugar.

El diseño ha sido simulado y probado gracias a un software específico, Aspen Hysys, en el cual se han podido especificar las condiciones necesarias en cada una de las etapas para obtener como producto final un biodiesel con una calidad que se ajuste lo máximo posible a la norma establecida.

2. Gestión medioambiental en la Escuela Naval Militar

La Escuela Naval Militar (ENM) es consciente de que la protección del medio ambiente debe ser tenida en cuenta en sus actividades, y por eso basa su política ambiental en el desarrollo sostenible, basando su manual de gestión ambiental en la norma UNE-EN-ISO 14001[26].

Algunos de los puntos establecidos en el manual de gestión ambiental son los siguientes:

- Sustitución progresiva de combustibles tradicionales por otros más limpios.
- Incorporación de las mejores técnicas y tecnologías disponibles en nuevos proyectos
- Fomentar la I+D en relación al medio ambiente, biocombustibles, nuevas tecnologías, energías alternativas, etc.

Uno de los residuos que la ENM genera durante sus actividades, son los aceites y las grasas, y dentro de los aceites, el de girasol, utilizado en las cocinas de la escuela.

Conocidas las posibilidades que ofrece el aceite usado, la ENM puede dar un paso más en su compromiso medioambiental, con la instalación de una planta que lleve a cabo el proceso que se describirá en este capítulo del presente trabajo. Con la reacción de transesterificación y con el apoyo de varios equipos específicos para llevar a cabo el proceso, podemos obtener un biodiesel de calidad

a partir de una materia prima de muy poca calidad cuyo único fin es la gestión como residuo graso. De esta manera se intenta cumplir la norma, fomentando el desarrollo sostenible.

En la Escuela Naval Militar existe una gran demanda de aceite de girasol utilizado en las cocinas para fritura de alimentos, debido a la enorme cantidad de personal que necesitan ser alimentados diariamente, gracias a freidoras de gran capacidad.

Este aceite es sometido a varios procesos de fritura en las freidoras, el cual es desechado una vez sus características han sido suficientemente alteradas como para no poder utilizarse de nuevo. Esto es, la pérdida de la calidad del aceite, cambios en el olor, textura y la producción de sustancias dañinas para la salud, como radicales libres e hidrocarburos. También influye la temperatura y el tipo de alimento que se somete al proceso de fritura, liberando más o menos grasas y aportando humedad al aceite.

Llegado a este punto, el aceite es reemplazado por una nueva remesa, normalmente cada semana, el cual pasa a almacenarse en unos bidones en el exterior de la cocina, o son llevados al punto limpio, a la espera de ser recogidos y gestionados por una empresa gestora autorizada. Esta empresa recoge de manera gratuita estos residuos grasos, ya que como se ha visto, constituyen una materia prima de la cual se pueden obtener muchos beneficios. Aquí finaliza el ciclo del aceite en la Escuela Naval Militar, por la que grandes cantidades de aceite, una vez usadas, simplemente se desechan.

La cocina de la ENM cuenta también con dos separadores de grasas para el tratamiento de aguas residuales que puedan contener un porcentaje considerable de grasas de origen animal o vegetal procedentes de cocina. La separación de las grasas proporciona un aumento muy significativo al rendimiento del tratamiento secundario ya que si se combinaran con la materia orgánica impedirían su degradación al disminuir el coeficiente de transferencia. Sin embargo estas grasas no tienen valor como materia prima para transformar en biodiesel.

3. Descripción general del proceso

Las condiciones iniciales de entrada se simulan a raíz de las empleadas por Xián Barros en su trabajo de fin de grado [20], sin embargo las condiciones de salida diferirán de los resultados obtenidos en su trabajo, ya que el biodiesel será sometido a un proceso de purificación posterior y se establecerán condiciones específicas de temperatura, presión y cantidad para obtener un biodiesel con la mayor calidad posible.

El proceso discontinuo es el más sencillo para producir biodiesel en una planta [27], además de que, el volumen de residuos a tratar con una planta de las características de este trabajo es suficiente, ya que se necesitaría un volumen de residuos superior para trabajar de manera continua.

Generalmente, el proceso discontinuo, se suele llevar a cabo con reactores de tipo batch, los cuales mediante el uso de unos agitadores, mezclan los reactivos para una correcta reacción. Sin embargo Barros utilizó un baño de ultrasonidos para conseguir esta agitación mediante la creación de microburbujas que aumentan las presiones locales y la temperatura.

El proceso que se ha seguido para el diseño y posterior simulación, de una planta de producción de biodiesel a partir de aceite usado de cocina, es el siguiente.

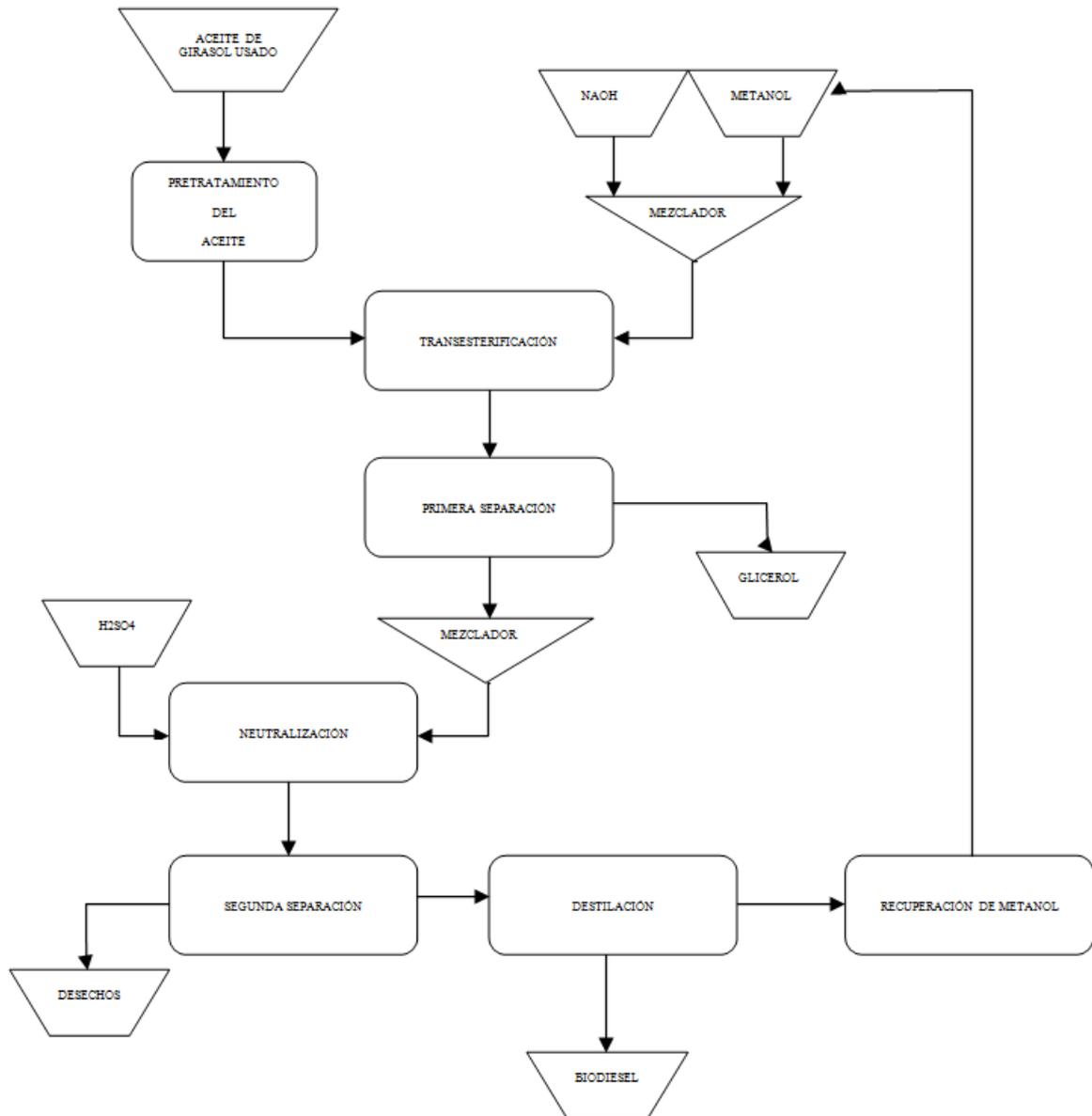


Figura 7: Diagrama del proceso planteado para la producción de biodiesel

El proceso comienza con el pretratamiento del aceite usado de girasol. Este pretratamiento consiste en calentar el aceite con el objeto de disminuir su viscosidad y mejorar el bombeo a través de las tuberías de la planta, así como para mejorar la reacción de conversión en el reactor como demuestra Barros. Este pretratamiento supone el aporte energético de un calentador para subir la temperatura y la acción de una bomba que transporte el fluido con más facilidad hasta la siguiente etapa. El efecto del baño de ultrasonidos se simula en esta etapa, aumentando la temperatura del aceite y la presión.

El metanol es el alcohol empleado para reaccionar con el aceite, el cual es combinado en un mezclador con el catalizador básico, que en nuestro caso es el hidróxido de sodio, y posteriormente bombeado al reactor para que la reacción tenga lugar.

Las dos corrientes, aceite caliente y la mezcla del catalizador con el metanol, se introducen en un reactor de conversión para que tenga lugar la transesterificación básica, con un rendimiento de hasta un 93 %.

El producto obtenido contiene los metilésteres que forman parte del biodiesel. Este proceso no acaba aquí, ya que existen todavía impurezas que hay que eliminar, como el exceso de metanol que fue añadido para desplazar la reacción hacia la formación de productos, el agua que estaba contenida en el aceite, el catalizador que no reacciona y los posibles jabones que se puedan formar como consecuencia de reacciones secundarias. También hay que separar el glicerol que se forma como subproducto.

La mezcla es bombeada hacia el primer decantador, donde se produce un fraccionamiento de la corriente de entrada. Aquí se separa el glicerol del resto de la mezcla en su totalidad.

El siguiente tratamiento consiste en neutralizar el catalizador, el cual ya ha realizado su función. Para ello se le añade ácido sulfúrico a la mezcla, la cual pasa a un segundo mezclador para posteriormente ser bombeada a un nuevo reactor de conversión.

Lo que se produce en el reactor es la neutralización del catalizador, que al reaccionar con el ácido, se obtiene sulfato de sodio, cuya separación resulta mucho más fácil al ser una sal. La mezcla ahora contiene restos de ácido sulfúrico, sulfato de sodio, algo de agua, metanol, los posibles jabones y todos los metilésteres.

La mezcla pasa a un segundo decantador, donde se separa el sulfato de sodio, lo que no reaccionó de ácido sulfúrico, jabones y agua, que son finalmente desechados. Este proceso purifica aún más el biodiesel, ya que la corriente de interés solo contiene los metilésteres y metanol. El motivo por el cual no se ha eliminado el metanol en el separador es porque no se quiere desechar, ya que se recirculará con el fin de reutilizarlo. Aprovechando el alto grado de volatilidad del metanol en comparación con los metilésteres, se emplea una columna de destilación.

En esta etapa, la mezcla entra en la columna por la parte superior y va descendiendo hacia la parte inferior de la columna poniéndose en contacto en contracorriente con el vapor que asciende por el interior en cada plato. El metanol, por ser el componente más volátil se evapora y asciende, retirándose por la parte superior, que dispone de un condensador en donde recupera su estado líquido.

De esta manera se obtienen la corriente de destilado compuesta por metanol y una corriente que contiene los metilésteres y una mínima parte de metanol. Las dos corrientes salen de la torre de destilación en estado líquido a alta temperatura, por lo que su manejo es más sencillo. A la corriente de biodiesel purificado se le disminuye la temperatura con un enfriador por precauciones de seguridad.

La corriente de metanol caliente es recirculada con ayuda de una bomba hasta el primer mezclador, donde tiene lugar la mezcla del catalizador con el metanol. Esto proporcionará un aporte de metanol extra, por lo que la cantidad de metanol de entrada se reduce, y un pequeño aumento de la temperatura haciendo que el proceso mejore su eficiencia por sí mismo.

El proceso se realiza a presión atmosférica (101,3 kPa) excepto cuando las corrientes son bombeadas por acción de las bombas hasta la siguiente etapa, donde la presión aumenta.

En este proceso, por lo tanto, se distinguen:

- Etapa de pretratamiento del aceite
- Reacción de transesterificación
- Primera separación
- Reacción de neutralización
- Segunda separación
- Etapa de destilado
- Recirculación del metanol

En otros diseños, se incluye una etapa de lavado y secado de los metilésteres una vez han salido del reactor de conversión. [28, 29] En esta etapa, la mezcla que sale del reactor se introduce en una columna de lavado, en donde una corriente acuosa caliente arrastra el glicerol y lo separa de la fase éster al ir a contracorriente. Posteriormente el glicerol recibe un tratamiento de purificación en donde con un destilador de una sola etapa se evapora el agua contenida en la corriente al tener mayor índice de volatilidad. En este diseño, no se ha planteado la utilización del glicerol por lo que no se someterá a ningún tratamiento posterior tras haber sido separado del biodiesel. El glicerol se obtiene por decantación en un separador.

Rivero [28] también añade una etapa de lavado de los metilésteres mediante una extracción líquido-líquido utilizando agua como disolvente para arrastrar los jabones y restos de metanol remanentes. Esto tiene el inconveniente de que parte de los metilésteres pueden ser arrastrados por la corriente, perdiendo rendimiento en el proceso.

4. Materias primas utilizadas

A continuación, en el siguiente apartado se justifica la utilización de las distintas materias primas empleadas en el proceso, así como una descripción de las mismas.

4.1. Aceite usado de girasol

El girasol es un cultivo ampliamente extendido en España, debido a que la planta está totalmente adaptada a la climatología del país. Estas plantas oleaginosas son cultivadas especialmente en áreas de Andalucía y gracias a nuevas variedades genéticas, ahora también se cultivan en Castilla y León, haciendo que la producción nacional pueda llegar a alcanzar las 800.000 toneladas como en 2013, según datos ofrecidos por Olimerca [30]. En la ENM, el aceite de girasol se utiliza para consumo alimenticio, como ya se ha explicado anteriormente, siendo este el motivo principal para su elección como materia prima. Esta es una materia prima ampliamente usada para la producción de biodiesel de gran calidad, cuya utilización está ampliamente justificada en algunos trabajos en el ámbito de la producción de biodiesel [35]

El aceite de girasol está constituido por grasa en un 99,9 % originalmente. En su composición sobresalen con diferencia notable los ácidos grasos poliinsaturados (61,40 g/100 g) de los que destacan el ácido linoleico y el ácido oleico. Estos ácidos son ácidos esenciales de cadena larga.

Ácidos grasos	% de ésteres metílicos			
	Colza	Ricino	Girasol	Soja
Ácido				
Ácido palmítico	3,5	1,1	6,4	13,9
Ácido palmitoleico	0,0	0,0	0,1	0,3
Ácido esteárico	0,9	3,1	2,9	2,1
Ácido oleico	64,1	4,9	17,5	23,2
Ácido linoleico	22,3	1,3	72,9	56,2
Ácido linolénico	8,2	0,0	0,0	4,3
Ácido ricinoléico	0,0	89,6	0,0	0,0

Tabla 5: Composición de ácidos grasos de diversos aceites sin usar [30]

Los ácidos que componen los aceites, son los que dan origen a los metilésteres que componen el biodiesel, normalmente ésteres con un número de átomos de carbono que varía entre 14 y 22 [32]. La calidad del biodiesel está en función de esta composición, y las propiedades físico-químicas que obtiene el biodiesel dependen de la longitud de los ésteres y los niveles de insaturación [33]. Esto sucede cuando el aceite no ha sido sometido a ningún proceso de descomposición térmica, como la fritura, ya que se adultera con la aparición de ácidos grasos libres y agua

El biodiesel producido en el experimento de Barros a partir de aceite de girasol procedente de las cocinas de la ENM, fue analizado en un laboratorio del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación (CACTI) de Ourense, en el que se determinaron los metilésteres de ácidos grasos (FAMES) a partir de los ácidos hallados en el aceite de cocina mediante CG-MS [20]. Los porcentajes en masa de los ácidos vienen recogidos en la siguiente figura.

Compuesto	Composición (X_i)
Ácido caprílico (C8:0)	0,08 %
Ácido palmítico (C16:0)	12,6 %
Ácido esteárico	5,56 %
Ácido C18: 1n9 (Oleico)	40,9 %
Ácido C18:2n6 (Linoleico)	40,9 %

Tabla 6: Composición de metilésteres de ácidos grasos (FAMES) obtenida en un laboratorio.

El análisis del laboratorio determina la presencia de los ácidos relacionados en la tabla, entre los que se encuentran el ácido caprílico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico y linoleico. Este análisis permite hacerse una idea de los metilésteres que compondrán el biodiesel, los cuales se mantendrán en la misma proporción.

Para determinar el peso molecular del aceite, es necesario conocer los porcentajes de los ácidos grasos presentes en el aceite usado, así como sus pesos moleculares. Los pesos moleculares de los ácidos grasos se relacionan en la tabla 7.

Compuesto	Peso molecular (M_i)
Ácido caprílico	256,49
Ácido palmítico	144,2
Ácido esteárico	284,5
Ácido oleico	280,5
Ácido linoleico	282,5

Tabla 7: Pesos moleculares de los ácidos grasos

Conocidos estos porcentajes y los pesos moleculares de los ácidos grasos, se puede calcular el peso molecular medio del aceite usado (M_m), siguiendo la ecuación que a continuación se muestra.

$$M_m = \sum (M_i \cdot X_i) \quad \text{Ec. 1}$$

Por lo que aplicando la ecuación obtenemos un peso molecular medio del aceite de 793 g/mol. Este aceite no está en la base de datos de Hysys, sin embargo conocido el peso molecular y su densidad, Hysys es capaz de atribuirle propiedades, como punto de ebullición y propiedades críticas.

Barros realizó una prueba en la que midió la cantidad de agua y volátiles presentes en la muestra, obteniendo un 0,22 % en masa y un índice de saponificación 185,71 mg KOH/g aceite. La presencia de ácidos grasos libres y agua no tiene gran relevancia ya que no es un porcentaje elevado por lo que el reactivo se puede considerar prácticamente anhidro, evitando así la formación de grandes cantidades de jabón indeseado a partir de los ácidos grasos por efecto del catalizador mezclado con el metanol. Según Canakci en sus experimentos [34] concluyó que con un porcentaje en agua del 0,5% de agua la conversión varía desde el 92,1 % hasta el 95,1 %. En cuanto al índice de saponificación, acorde con la norma Codex Stan 210-1999 [35], este se encuentra incluso por debajo del valor mínimo recogido en la norma, ya que el rango de valores están comprendidos entre 188 y 194,71 mg KOH/g aceite. Esto quiere decir que la probabilidad de que se generen jabones como consecuencia de la saponificación es muy baja.

4.2. Metanol

Los alcoholes más empleados para producir biodiesel son el metanol, el etanol, y mucha menor medida el propanol. El uso del metanol está ampliamente extendido para llevar a cabo la obtención de los metilésteres de ácidos grasos o FAMES. Así bien podemos encontrar gran variedad de trabajos con metanol [19, 20, 26, 31, 36, 37] que justifican su empleo.

Acorde con la experiencia de Barros, el alcohol escogido para reaccionar con el aceite de girasol será el metanol.

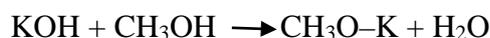
El metanol posee ciertas ventajas, especialmente debido a su bajo coste en comparación con otros alcoholes. Además el tamaño de la molécula de metanol facilita el ataque simultáneo sobre la molécula de triglicéridos al ser de cadena corta [36]. Según un estudio [38] se demuestra que el proceso de metanólisis de las FAMES produce una mayor rapidez en la reacción que la etanólisis, produciendo un rendimiento de conversión de ésteres metílicos del 97,1 % a 65 °C frente a un 85 % a 75 °C. La relación molar entre el alcohol y el aceite ha sido ampliamente estudiada en diversos trabajos [34, 21], en donde se llega a la conclusión de que la relación óptima no es la estequiométrica, si no que siempre se obtienen mejores resultados si se añade en exceso. Barros utiliza una relación molar de 7:1 en su experimento, por lo que una vez justificado la proporción, será la empleada en este proceso.

La temperatura de ebullición del metanol ronda los 65°C a temperatura ambiente, algo más baja que otros alcoholes como n-propanol y el butanol, lo que hace que haya que tener especial precaución con las temperaturas que se alcanzan en los reactores de conversión ya que fácilmente se puede alcanzar esa temperatura. Eso significaría la formación de una corriente de vapor de metanol que saldría del reactor, por lo que la cantidad de metanol en estado líquido que reacciona disminuiría, bajando el rendimiento de la reacción. En la etapa de transesterificación se ha procurado trabajar a una temperatura de reacción por debajo de 65 °C, concretamente de 58 °C.

4.3. Catalizador

El último componente que falta por añadir es el catalizador. En este proceso se llevará a cabo el de una transesterificación con catálisis básica. La actual industria del biodiesel utiliza catalizadores de tipo homogéneo, de entre los que destacan el NaOH y el KOH. Los catalizadores básicos funcionan muy bien cuando el índice de acidez del aceite no es demasiado elevado, en cuyo caso es mejor utilizar catalizadores ácidos [39].

El problema de los catalizadores básicos como el NaOH y el KOH es que sus moléculas contienen el grupo OH, los cuales al disolverse en metanol crean un ión metóxido y una molécula de agua.



Esto es un inconveniente ya que la formación de agua afecta al rendimiento del proceso de obtención de biodiesel, formando reacciones no deseadas como ya se ha visto en el apartado 6.1. Sin embargo la cantidad de agua generada es mínima en comparación con el volumen total que representa el aceite y el metanol mezclados. Aún así, es mejor utilizarlos con aceites cuyo contenido en agua no sea elevado.

Sin embargo, a pesar de que estos dos catalizadores presentan muchas similitudes [40] el coste del NaOH es relativamente bajo en comparación con otros alcoholes, y dado que el objetivo es que este proceso se implante en la ENM, se optará por un punto de vista económico para la elección del catalizador. Además es más sencillo encontrar NaOH puro en el mercado.

Rivero [28] estableció la cantidad óptima de catalizador, concretamente de NaOH, entre un 1 % y 1,5 % del peso del aceite. En su trabajo utilizaba un 1,5 % del peso en aceite de catalizador para obtener rendimientos de conversión comprendidos entre el 93 % y 98 %.

Barros [20] utiliza KOH en su experimento para obtener un rendimiento del 93 % utilizando un 0,5 % de peso en catalizador, por lo que utilizando 1,5 % de NaOH se estaría dentro de ese valor de rendimiento, ajustándonos a las condiciones de Barros.

5. Desarrollo de las etapas del proceso

5.1. Pretratamiento de los reactivos

El pretratamiento al que se someten los reactivos, en este proceso es mínimo. Acorde con la muestra de aceite usado, no haría falta una fase de esterificación inicial del aceite ya que con sus características se ha conseguido producir biodiesel con un grado de conversión del 93 %. No obstante, este estudio está basado en esos resultados, pero no se puede descartar un proceso de refinado previo antes de introducirse en el reactor para aceites usados de otras características. El aceite si será sometido a un proceso de depuración inicial en el que se separaran las sustancias de mayor tamaño que hayan podido introducirse en el aceite. Para ello se hará pasar por un tamiz de 1mm de tamaño de malla previamente a ser introducido en la planta.

Una vez que se ha introducido el aceite a una temperatura ambiente de 25 °C, se procede a calentar dicho aceite para elevar su temperatura hasta 67 °C, con dos objetivos : disminuir su viscosidad ahorrando potencia en la bomba, y acondicionar el aceite para que la reacción parta de una temperatura elevada.

Posteriormente, el aceite a una presión ambiente de 101,3 kPa será sometido a la acción de una bomba que lo transportará a una presión 4 veces mayor para compensar las posibles pérdidas de carga en la instalación.

El metanol y el catalizador se encuentran inicialmente almacenados en dos depósitos distintos a temperatura y presión ambiente y cerrados para evitar que se introduzca cualquier tipo de partícula antes de ser mezclados en el mezclador, aunque se les hará pasar por un filtro metálico de porosidad 0,5 mm. Posteriormente se hacen pasar las dos corrientes por el mezclador, con el objeto es conseguir una disolución homogénea procurando que no queden partículas sólidas del catalizador.

Esta mezcla recibe además en el mezclador un aporte de metanol procedente de la recirculación a una temperatura de 64 °C, lo que hace aumentar la temperatura de la mezcla hasta los 41 °C, acondicionando aun más los reactivos. La acción de una bomba hace circular la mezcla hasta el reactor, aumentando la presión hasta 405,2 kPa. Una vez en el reactor, se encuentra con el aceite caliente listo para que la reacción de transesterificación tenga lugar

5.2. Proceso de transesterificación en el reactor 1

La etapa de reacción está constituida por un reactor de conversión. El reactor de conversión es un recipiente en el cual tienen lugar un conjunto de reacciones de conversión. Cada reacción procederá hasta que se alcance la conversión especificada o hasta que se agote el reactivo limitante.

La conversión sigue la reacción la reacción de transesterificación en la que interviene el aceite usado de girasol, el metanol y el catalizador para dar como producto glicerol y ésteres. La estequiometría de la reacción viene reflejada en la figura 3, a excepción del metanol que se añade en proporción 1:7 con el aceite de girasol para dar 1 mol de glicerol y 3 moles de ésteres.

En principio las reacciones de saponificación que pudieran darse no deberían generar muchos jabones, no obstante si la formación de jabones fuera excesiva habría que reducir la cantidad de catalizador a un porcentaje menor al 1,5 % mencionado anteriormente.

Las corrientes de aceite y la mezcla de metanol con catalizador llegan ya a una buena temperatura para que se desarrolle la reacción, mejorando la cinética de la reacción. Este precalentamiento simula el baño de ultrasonidos que utilizó Barros [20] en sus experimentos, alcanzando temperaturas de 45 °C.

La mezcla de los flujos entrantes a 67 °C y a 46 °C, consiguen elevar la temperatura de la reacción hasta los 58 °C desde el principio y así suplir esos posibles defectos en la calidad del biodiesel obtenido. Este es un valor normal de la temperatura durante la reacción, como se puede observar en los diseños de Rivero [28] y Uribe [29], cuyas reacciones transcurren a 55 °C y 60 °C respectivamente. Además, sabiendo que la temperatura de ebullición del metanol está en torno a los 65 °C, se deja un margen de seguridad para evitar su posible evaporación durante la reacción. Al reactor se le regula la temperatura mediante una extracción de calor producida por una camisa externa que contiene agua fría y que evita que la temperatura se dispare, ya que la reacción es exotérmica.

Una vez tiene lugar la reacción, la corriente de salida contiene los ácidos convertidos en metilésteres, mezclados con el exceso de metanol, agua, catalizador, glicerol, posibles jabones y una insignificante parte de aceite sin transformar ya que el rendimiento de la reacción es del 93 %.

5.3. Proceso de purificación del biodiesel

Una vez obtenido el biodiesel en el reactor, hay que refinar y purificar el biodiesel, ya que esta mezclado con otros compuestos. Para depurarlo, el biodiesel es sometido a varias etapas de refinado, en el que se extrae el glicerol, se elimina el catalizador y otros desechos, y se separa el metanol para recircularlo, quedándose solamente los metilésteres que componen el biodiesel.

5.4.1 Obtención del glicerol

La glicerina procedente del aceite usado se obtiene como producto en la reacción de transesterificación. El glicerol posee un color marrón, y de entre sus propiedades destaca su alto punto de ebullición y su capacidad de mantenerse en estado sólido a 18 °C. La cantidad obtenida de glicerol se aproxima al kmol sin llegar a serlo, debido a que la conversión en el reactor no ha sido total, obteniendo 0,91 kmoles. Este glicerol se obtiene a una temperatura de 58 °C correspondiente a la temperatura de la reacción, por lo que se encontrará en estado líquido.

De entre los métodos escogidos para separarlo del biodiesel, el método escogido es la decantación en la unidad de separación, ya que debido a su densidad se deposita en la zona inferior del decantador, dejando que repose un tiempo antes de pasar a la siguiente etapa. Otro método es mediante un separador centrífugo al vacío, pero no es un equipo que se encuentre en la base de Hysys. En la figura 9 se muestra un esquema de un decantador.

En la simulación se consigue separar el glicerol completamente mediante este método, obteniendo la cantidad esperada. El resto de compuestos continúan hacia la siguiente etapa.

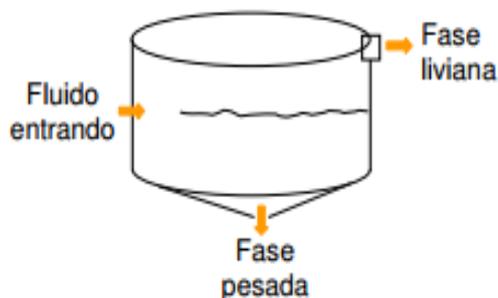


Figura 8: Esquema de un decantador

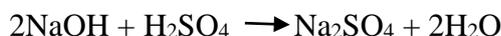
5.4.2 Proceso de neutralización del catalizador en el reactor 2

En esta etapa tiene lugar el proceso de neutralización del catalizador. El catalizador no se consume, por lo que no es considerado como reactivo en la reacción de transesterificación, ya que su única función es acelerar el tiempo de la reacción. La mayoría del catalizador aparece casi en su totalidad mezclado con los ésteres, excepto aquel que se consume como consecuencia de la saponificación, que en este caso es despreciable.

Para la separación se introduce una corriente de ácido sulfúrico para obtener la sal correspondiente del NaOH, es decir, sulfato de sódico. El sulfato sódico (Na_2SO_4) es una sustancia cristalina, con unas propiedades que lo hacen muy soluble en agua, pero muy poco soluble en disolventes de origen orgánico. Esto favorece la separación del biodiesel, ya que la densidad del sulfato sódico es muy superior, por lo que precipita.

El ácido sulfúrico se introduce a temperatura y presión ambiente, pero debido a su viscosidad, es necesaria la acción de una bomba específicamente para llevar el ácido sulfúrico al reactor, la cual eleva la presión hasta 405,2 kPa.

La cantidad introducida para neutralizar sigue la siguiente estequiometría:



Sin embargo el ácido sulfúrico se introduce en exceso para asegurar la conversión completa del NaOH.

Una vez obtenida la sal, se procede a la unidad de separación en donde, por decantación se separa la sal, junto con los excesos del ácido sulfúrico y el agua en una corriente de desechos a una temperatura de 56 °C.

5.4.3 Columna de destilación

A la columna de destilación solo llegan los metilésteres junto con el exceso de metanol, a una presión 4 veces la atmosférica y a una temperatura de 59 °C, para separar finalmente el metanol y recircularlo. Acorde con la norma UNE EN 14214[13] la cantidad mínima de metanol permitida es de 0,2 % en masa en masa, por lo que hay que buscar que la recirculación del metanol sea la máxima posible para cumplir las especificaciones.

Este método es muy adecuado para separar sustancias con puntos de ebullición muy distintos, como lo son el biodiesel y el metanol.

Para el diseño de la columna se ha tomado como referencia el diseño calculado por Hysys para las especificaciones dadas, el cual es obtener una cantidad de metanol en biodiesel inferior al 0,2 % con el cual obtenemos una columna con 5 platos, una tasa de reflujo de 1.

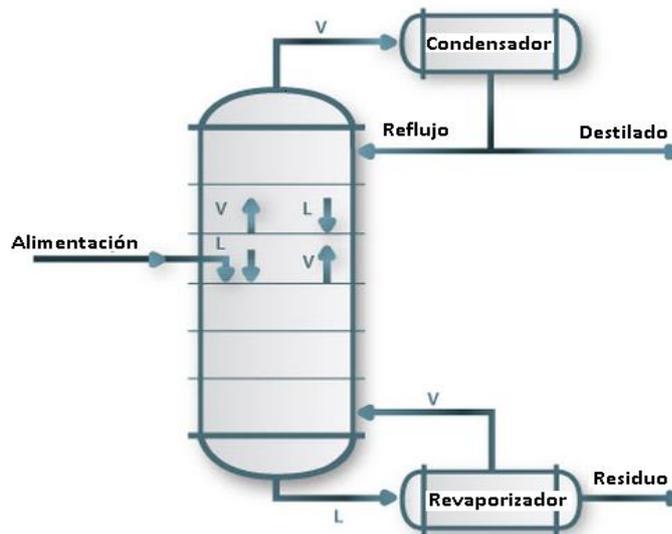
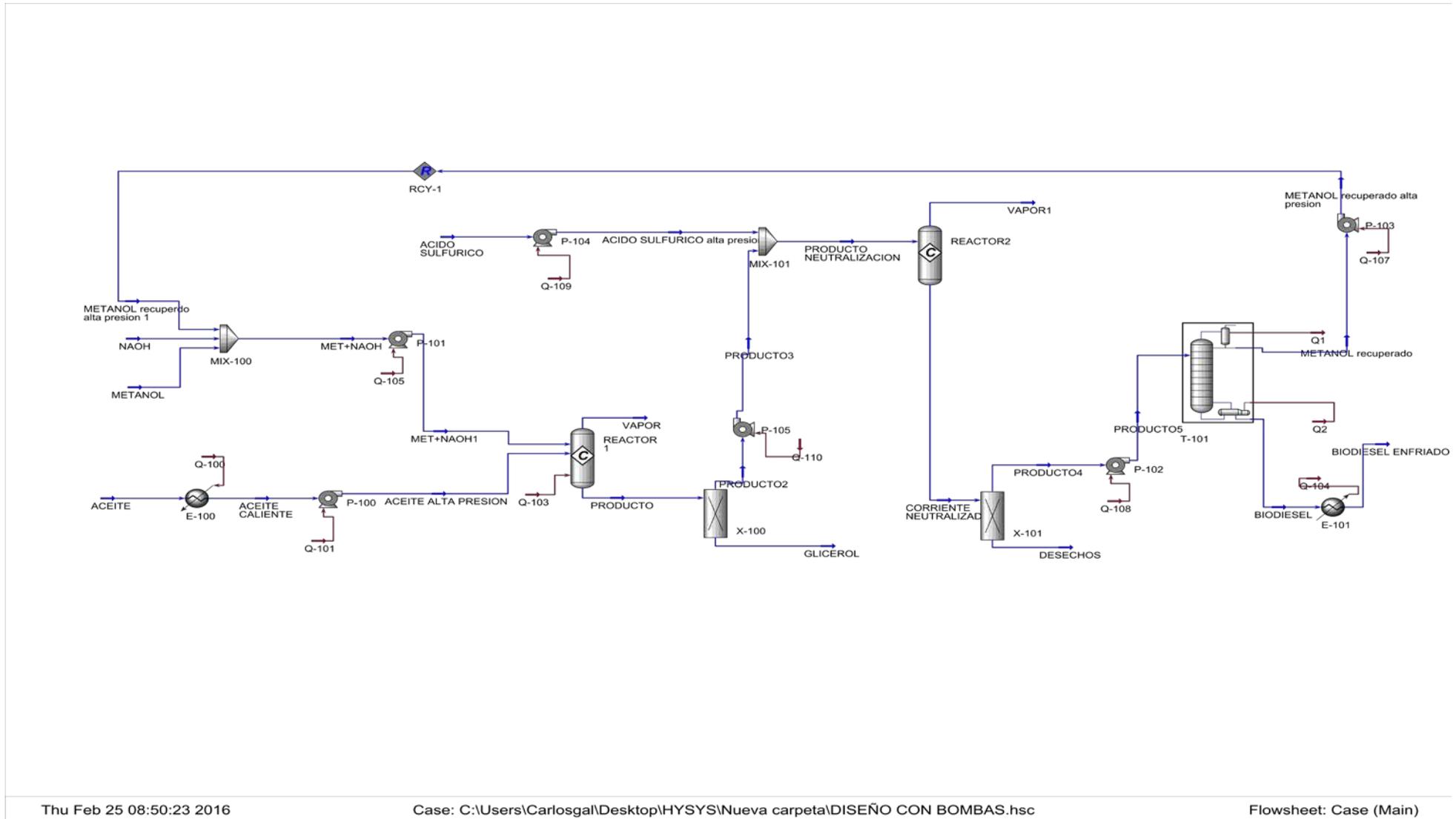


Figura 9: Pesos moleculares de los ácidos grasos

La corriente se introduce por el tercer plato de la columna de destilación a una presión de 405,2 kPa y a una temperatura de 56 °C. La corriente desciende hacia el fondo de la columna, llenando los platos, hasta que llega al fondo en donde hay un evaporador que opera a 145 °C que evapora la mayor parte del metanol, el componente más volátil. El vapor, pasa a la parte superior de la columna a través de unos orificios practicados en los platos, movido por una ligera diferencia de presión entre los platos producida por el aumento de presión provocada por el recalentador. El vapor entra en contacto con el líquido en cada plato durante su ascenso aumentando la temperatura y evaporando parte del líquido. Finalmente el vapor vuelve a estado líquido debido a un condensador situado en la parte alta de la columna, de donde se obtiene la corriente de destilado. Este proceso tiene lugar varias veces hasta que la concentración del destilado es del 100 % en metanol. El líquido que queda en el fondo de la columna está enriquecido con el componente menos volátil, es decir el biodiesel.

El biodiesel se obtiene a una alta temperatura debido al calor generado durante el proceso y a la disminución del flujo másico, debido a la evaporación del metanol.

Los dos compuestos tienen temperaturas de ebullición muy diferenciadas, siendo la del metanol de 65 °C y la del biodiesel generado en torno a 300 °C, según datos ofrecidos por Hysys. Esto facilita la tarea de destilado, ya que el vapor va a estar compuesto casi exclusivamente por metanol desde el principio. Finalmente se obtienen dos corrientes, la de biodiesel purificado y la de metanol recirculado.



Thu Feb 25 08:50:23 2016

Case: C:\Users\Carlosgal\Desktop\HYSYS\Nueva carpeta\DISEÑO CON BOMBAS.hsc

Flowsheet: Case (Main)

Figura 10: Esquema general del proceso diseñado en Hysys

5.4. Unidades que intervienen en el proceso

En este apartado se muestra la simulación en Hysys de cada una de las etapas, así como de todos los equipos y características de los flujos que intervienen. Las tablas generadas por Hysys, ofrecen datos de las condiciones de entrada y salida de los flujos en los diferentes equipos, como se muestra en la figura 10.

Las condiciones de trabajo necesarias para los diferentes equipos, son también calculadas por Hysys conforme a las condiciones iniciales establecidas al inicio de todo el proceso. Estos datos son tomados como referencia para la posterior instalación de los equipos en una planta de producción de biodiesel en la Escuela Naval Militar. Las características técnicas de los equipos se describirán de manera superficial, ya que el diseño constructivo está más allá del alcance de este trabajo.

Hysys trabaja con caudales de material, por lo que los flujos son en kgmol/h o kg/h. Por motivos de simplicidad, todos los cálculos asociados con cantidades tendrán como referencia una hora a fin de obtener resultados en kmol y en kg.

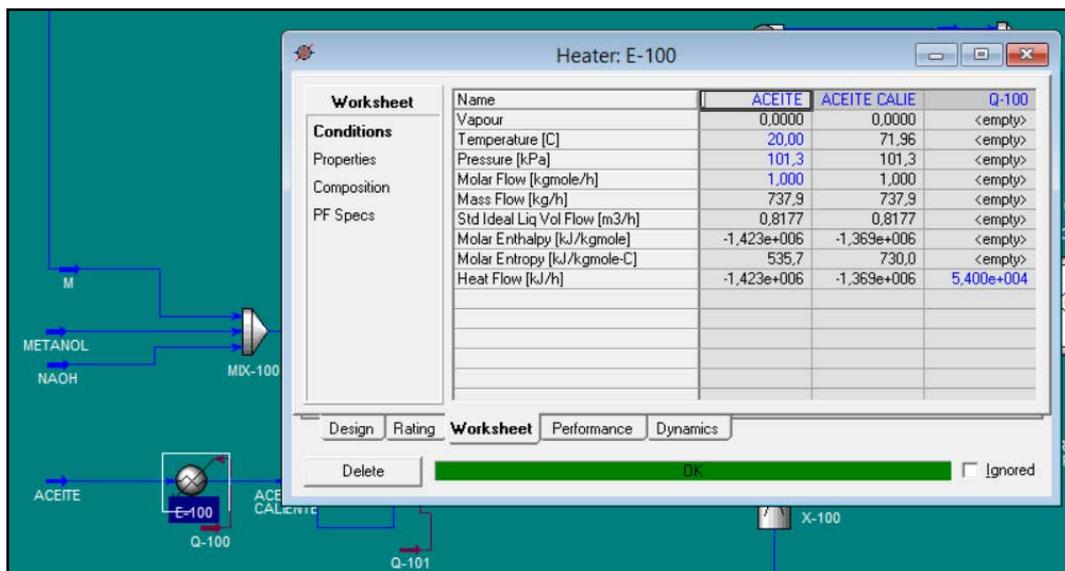


Figura 11: Generación de tablas en Hysys

5.4.4 Unidad de pretratamiento de aceite

A continuación se presenta la unidad de pretratamiento de aceite utilizado en esta simulación desarrollado bajo el entorno de Hysys (Figura 12).

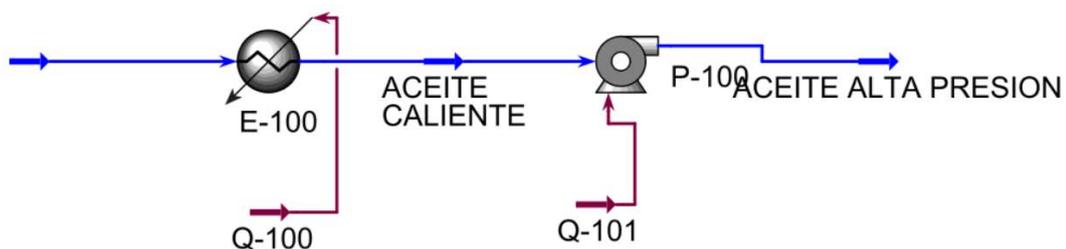


Figura 12: Unidad de pretratamiento del aceite

El aceite previamente se encuentra almacenado en un depósito. La corriente de entrada entra con un flujo molar de 1kmol, lo que equivale a 737,9 kg/h. La unidad de pretratamiento de aceite consta de un calentador (E-100) combinado con una bomba (P-100), que como se ha explicado proporcionan un acción combinada de calentamiento y elevación de la presión del aceite. El

calentador lleva asociado un flujo energético (Q-100) que aporta 44000 kJ/h, el cual está asociado a la acción de un serpentín por el que circula agua caliente. Este flujo eleva la temperatura del aceite a 42,31 °C, pasando a 67,31 °C.

Para facilitar la circulación del aceite, se utiliza una electrobomba centrífuga de acero inoxidable que opera para elevar hasta 405,2 kPa la presión del aceite. La bomba tiene asociada un flujo energético de 253,6 kJ/h y opera con una eficiencia adiabática del 75% y una potencia de $9,39 \cdot 10^{-2}$ kW mediante un motor eléctrico síncrono a 1800rpm. Las características de esta bomba serán las mismas que operan en todo el proceso.

Variable	Aceite	Aceite caliente	Aceite alta presión
Vapor	0	0	0
Temperatura (°C)	25	67,31	67,55
Presión (kPa)	101,3	101,3	405,2
Flujo molar (kgmol/h)	1	1	1
Flujo másico (kg/h)	737,9	737,9	737,9
Flujo volumétrico ideal (m ³ /h)	0,8177	0,8177	0,8177

Tabla 8: Condiciones de entrada y salida de los flujos en la unidad de pretratamiento del aceite

Fracción molar	Aceite	Aceite caliente	Aceite alta presión
Aceite de girasol	0,9182	0,9182	0,9182
H ₂ O	0,0818	0,0818	0,0818

Tabla 9: Fracciones molares de los flujos en la unidad de pretratamiento del aceite

El compuesto “Aceite de girasol” recogido en esta tabla, ya lleva implícito todos los ácidos grasos hallados en el análisis del laboratorio. Este aceite fue definido en Hysys teniendo en cuenta el peso molecular medio de todos los ácidos. La corriente “Aceite” lleva la mezcla del aceite de girasol más agua.

5.4.5 Unidad de pretratamiento de metanol y el catalizador

La Figura 13 muestra a la unidad de pretratamiento de metanol y catalizador utilizado en esta simulación desarrollado bajo el entorno de Hysys.

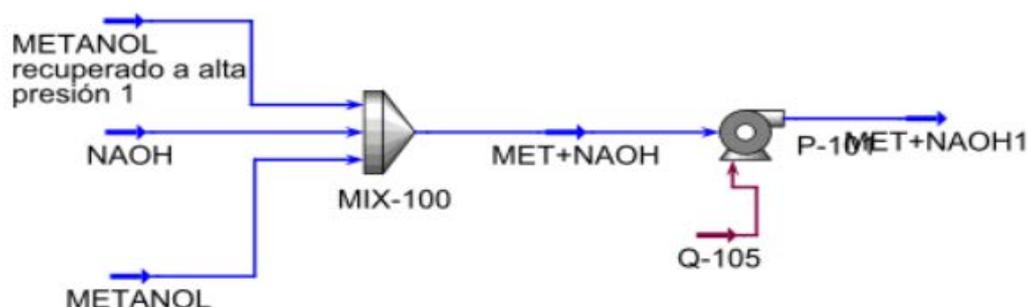


Figura 13: Unidad de pretratamiento del metanol y el catalizador

Inicialmente, el NaOH y el metanol se encuentran almacenados en dos depósitos diferentes. En esta etapa, el metanol y el catalizador al que se adicionaría posteriormente el metanol recirculado, son mezclados para conseguir una mezcla homogénea que maximice el rendimiento de la reacción.

El flujo de entrada de metanol es inicialmente de 7 kmol/h aunque posteriormente con la recirculación solo se introducirían 3 kmol/h, por lo que es esta la cantidad reflejada en la tabla en la entrada. El catalizador es añadido como un 1,5 % del peso del aceite, por lo que se añade un flujo de 0,276 kmol/h. Estos dos flujos se introducen a temperatura ambiente y presión atmosférica.

El mezclador (MIX-100) es cilíndrico de hélices o helicoidales con ejes verticales unidas a un motor eléctrico que trabaja a pocas revoluciones para evitar la formación de espuma de los posibles jabones que se formen, aunque la probabilidad de que estos se generen es baja. Esta etapa incluye una bomba (P-101), de las mismas características que la anterior descrita, que opera a $3,39 \cdot 10^{-2}$ kW y a la que se le aporta un flujo energético (Q-105) de 122,1 kJ/h para elevar la presión de la mezcla hasta 405,3 kPa.

Como se ha mencionado, el flujo molar inicial de metanol es de 7 kmol/h, sin embargo, al tener en cuenta la recirculación de 4kmol/h, solo hace falta introducir 3 kmol/h para tener finalmente un total de 7 kmol/h.

Variable	Metanol	NaOH	Metanol recuperado	Metanol+NaOH	Metanol+NaOH1
Vapor	0	0	0	0	0
Temperatura (°C)	25	25	64,62	46,66	46,80
Presión (kPa)	101,3	101,3	405,2	101,3	405,2
Flujo molar (kgmol/h)	3	0,2765	4,003	7,278	7,278
Flujo másico (kg/h)	96,13	11,06	128,2	235,4	235,4
Flujo volumétrico ideal (m ³ /h)	0,12	$6,205 \cdot 10^{-3}$	0,1611	0,2882	0,2882

Tabla 10: Condiciones de entrada y salida de los flujos en la unidad de pretratamiento del metanol y el catalizador

Fracción molar	Metanol	NaOH	Metanol recuperado	Metanol+NaOH	Metanol+NaOH1
Metanol	1	1	1	0,9620	0,9620
NaOH	0	0	0	0,038	0,038

Tabla 11: Fracción molar de los flujos en la unidad de pretratamiento del metanol y del catalizador

5.4.6 Reactor de transesterificación

La siguiente etapa es la reacción de transesterificación, llevada a cabo en un reactor como en que se muestra en la Figura 14. En esta etapa se utiliza un reactor de conversión, el cual no aporta más que el recipiente cilíndrico para que tenga lugar la transesterificación.

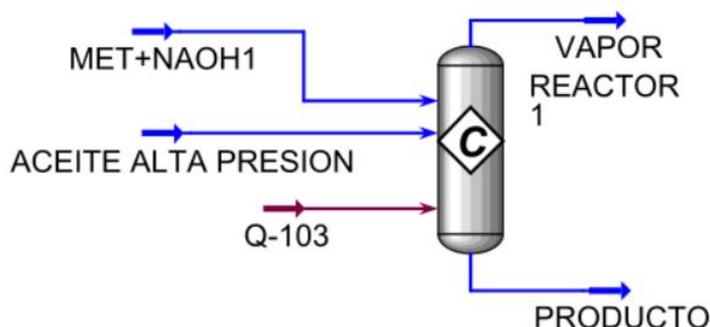


Figura 14: Reactor de transesterificación

El reactor es de acero inoxidable 304, ya que es compatible con el biodiesel [41] para soportar los corrosivos metóxidos que se pueden generar, y va anclado a una base en el suelo con unos pernos. Dispone de una salida en el fondo con una válvula para evacuar los productos, y una abertura en la parte superior para evacuar el vapor, que no se genera. Las dimensiones del reactor deben de ser las suficientes para albergar toda la mezcla, por lo que es necesaria una capacidad de 1100 litros. Dispone de una camisa de enfriamiento del mismo material, al que se le aporta un flujo energético que disipa $5,6 \cdot 10^5$ kJ/h, manteniendo la temperatura en el reactor a 58 °C. No se consideran pérdidas de calor por disipación. La reacción se produce con un rendimiento del 93 %.

Variable	Metanol+NaOH1	Aceite alta presión	Producto
Vapor	0	0	0
Temperatura (°C)	46,80	67,55	58,55
Presión (kPa)	405,2	405,2	405,2
Flujo molar (kgmol/h)	7,278	1	8,318
Flujo másico (kg/h)	235,4	737,9	973,3
Flujo volumétrico ideal (m^3/h)	0,2882	0,8177	1,068

Tabla 12: Condiciones de entrada y salida de los flujos en el reactor de transesterificación

Fracción molar	Metanol+NaOH1	Aceite alta presión	Producto
Aceite	0	0,9182	0
Metanol	0,9620	0	0,5107
NaOH	0,038	0	0,0332
Glicerol	0	0	0,1104
H ₂ O	0	0,0818	0,0098
Metiléster ácido caprílico	0	0	0,0003
Metiléster ácido palmítico	0	0	0,0408
Metiléster ácido esteárico	0	0	0,0184
Metiléster ácido oleico	0	0	0,1409
Metiléster ácido linoleico	0	0	0,1354

Tabla 13: Fracción molar de los flujos en el reactor de transesterificación

5.4.7 Separación de glicerol por decantación

Una vez llevada a cabo la reacción en necesaria la separación de los productos como se muestra en la Figura 15.

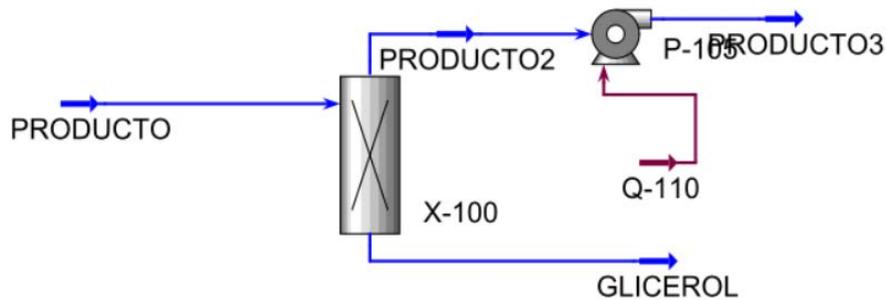


Figura 15: Unidad de separación del glicerol

La corriente del producto llega al separador (X-100), el cual, es un recipiente cilíndrico de acero inoxidable AISI 316. Es un decantador estático en donde la sedimentación ocurre por caída libre de las partículas. La capacidad del decantador será de 1100 litros. El glicerol, una vez se ha posado en el fondo, se retira mediante la acción de una válvula hasta que se retire todo el glicerol y comience a salir biodiesel. En ese momento se extraerá la corriente denominada “Producto2”. Esta corriente es bombeada hacia la siguiente etapa por una bomba (P-105) que opera con una potencia de 0,1060 kW, una potencia mayor que las anteriores ya que el flujo que hay bombear es mayor, a la que se le aporta un flujo energético de 381,4 kJ/h.

Variable	Producto	Glicerol	Producto 2	Producto 3
Vapor	0	0	0	0
Temperatura (°C)	58,55	55,8	59,22	59,44
Presión (kPa)	405,2	101,3	101,3	405,2
Flujo molar (kgmol/h)	8,318	0,918	7,4	7,4
Flujo másico (kg/h)	973,3	84,54	888,8	888,8
Flujo volumétrico ideal (m ³ /h)	1,068	6,706·10 ⁻²	1,001	1,001

Tabla 14: Condiciones de los flujos de entrada y salida en la unidad de separación del glicerol

Fracción molar	Producto	Glicerol	Producto2	Producto 3
Metanol	0,5107	0	0,5741	0,5741
NaOH	0,0332	0	0,0374	0,0374
Glicerol	0,1104	1	0	0
H ₂ O	0,0098	0	0,0110	0,0110
Metiléster ácido caprílico	0,0003	0	0,0003	0,0003
Metiléster ácido palmítico	0,0408	0	0,0459	0,0459
Metiléster ácido esteárico	0,0184	0	0,0207	0,0207
Metiléster ácido oleico	0,1409	0	0,1584	0,1584
Metiléster ácido linoleico	0,1354	0	0,1522	0,1522

Tabla 15: Fracción molar de los flujos en la unidad de separación del glicerol

La cantidad de glicerol obtenida se corresponde con la cantidad esperada acorde con la estequiometria de la reacción, en la cual se obtiene 0,918 kmol/h, es decir, 1 kmol/h afectado por un rendimiento en el reactor menor del 100 %.

5.4.8 Mezclado con ácido sulfúrico

Con el fin de neutralizar los productos obtenidos es necesario añadir ácido sulfúrico (Figura 16) para eliminar el catalizador que haya quedado sin reaccionar.

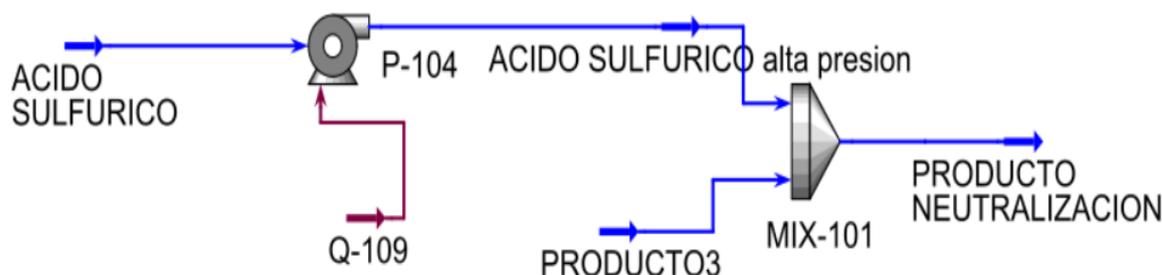


Figura 16: Unidad de mezclado de ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico se introduce en condiciones ambiente tras estar almacenado en un bidón de polietileno de alta densidad resistente a su poder corrosivo. La bomba (P-104) de acero inoxidable transporta el ácido sulfúrico hacia el mezclador. Esta bomba trabaja a un régimen de $1,202 \cdot 10^{-4}$ kW, a la que se le aporta un flujo energético (Q-109) de 0,4336 kJ/h para elevar la presión hasta 401,3 kPa.

El ácido sulfúrico se mezcla con la corriente “Producto3” en el mezclador. El mezclador (MIX-101) posee las mismas características que el descrito en la etapa de pretratamiento de los reactivos. Un recipiente cilíndrico de hélices o helicoidales con ejes verticales unidas a un motor eléctrico. Este mezclador también trabajará a pocas revoluciones para evitar que los posibles jabones generen espuma que pueda flotar en la mezcla, dificultando la separación por decantación en la siguiente etapa.

La cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico necesaria para neutralizar 0,2039 kgmol/h de NaOH es de 0,13835 kgmol/h, sin embargo añadimos en exceso para asegurar la conversión total del NaOH.

Variable	Producto 3	Ácido sulfúrico	Ácido sulfúrico alta presión	Mezcla con ácido sulfúrico
Vapor	0	0	0	0
Temperatura (°C)	59,44	25	25,16	59
Presión (kPa)	405,2	101,3	405,2	405,2
Flujo molar (kgmol/h)	7,4	0,2039	0,2039	7,064
Flujo másico (kg/h)	888,8	20	20	908,8
Flujo volumétrico ideal (m ³ /h)	1,001	$1,081 \cdot 10^{-2}$	$1,081 \cdot 10^{-2}$	1,012

Tabla 16: Condiciones de los flujos de entrada y salida en la unidad de mezclado con ácido sulfúrico

Fracción molar	Producto 3	Ácido sulfúrico	Ácido sulfúrico alta presión	Mezla con ácido sulfúrico
Metanol	0,5741	0	0	0,5587
NaOH	0,0374	0	0	0,0364
H ₂ O	0,0110	0	0	0,0108
Metiléster ácido caprílico	0,0003	0	0	0,0003
Metiléster ácido palmítico	0,0459	0	0	0,0447
Metiléster ácido esteárico	0,0207	0	0	0,0201
Metiléster ácido oleico	0,1584	0	0	0,1541
Metiléster ácido linoleico	0,1522	0	0	0,1481
H ₂ SO ₄	0	1	1	0,0268

Tabla 17: Fracción molar de los flujos en la unidad de mezclado con ácido sulfúrico

5.4.9 Reactor de neutralización

La Figura 17 muestra el reactor utilizado para llevar a cabo la neutralización en la simulación llevada a cabo.

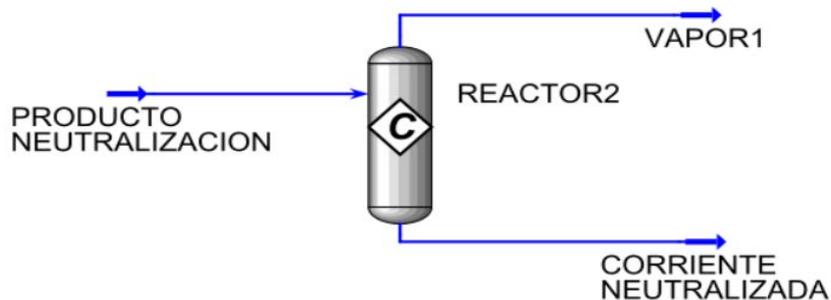


Figura 17: Reactor de neutralización

La reacción de neutralización tiene lugar en un reactor de conversión. El reactor es de acero inoxidable 304 para evitar el poder corrosivo del ácido sulfúrico y va anclado a una base en el suelo con unos pernos. La capacidad del reactor necesaria para albergar la mezcla es de 1000 litros de capacidad.

Variable	Mezcla con ácido sulfúrico	Corriente neutralizada
Vapor	0	0
Temperatura (°C)	59	58,69
Presión (kPa)	405,2	405,2
Flujo molar (kgmol/h)	7,064	7,604
Flujo másico (kg/h)	908,8	908,8
Flujo volumétrico ideal (m ³ /h)	1,012	1,012

Tabla 18: Condiciones de los flujos de entrada y salida en el reactor de neutralización

Fracción molar	Mezcla con ácido sulfurico	Corriente neutralizada
Metanol	0,5587	0,5587
NaOH	0,0364	0
H ₂ O	0,0108	0,0471
Metiléster ácido caprílico	0,0003	0,0003
Metiléster ácido palmítico	0,0447	0,0447
Metiléster ácido esteárico	0,0201	0,0201
Metiléster ácido oleico	0,1541	0,1541
Metiléster ácido linoleico	0,1481	0,1481
H ₂ SO ₄	0,0268	0,0086
Sulfato de sodio	0	0,0182

Tabla 19: Fracción molar de los flujos en el reactor de neutralización

Como resultado de esta etapa, así como el exceso de ácido sulfúrico añadido, se ha conseguido convertir todo el NaOH en su sal para una mejor separación, quedando solo el pequeño exceso de ácido sulfúrico y el agua generada en la reacción.

5.4.10 Segunda separación por decantación

A continuación se muestra el esquema utilizado para llevar a cabo la simulación del segundo proceso de separación una vez que se ha realizado la neutralización de las corrientes (Figura 18).

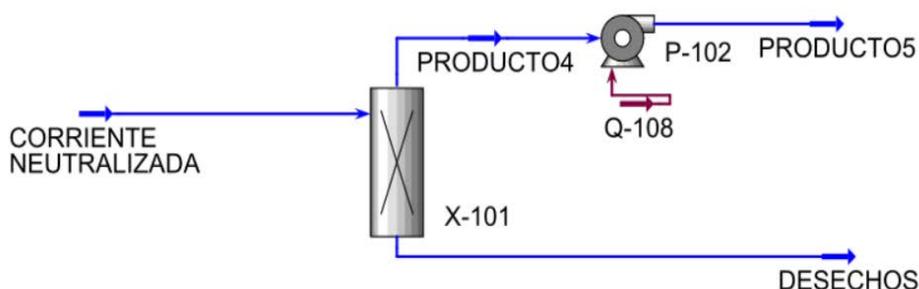


Figura 18: Segunda unidad de separación

El segundo separador (X-101) es un recipiente cilíndrico de acero inoxidable AISI 316, que separa por decantación aprovechando las distintas densidades de los compuestos. La capacidad del decantador es de 1000 litros.

La corriente “Desechos” contiene el agua, restos de NaOH, el exceso de ácido sulfúrico y el sulfato de sodio, los cuales tienen una densidad superior al biodiesel y al metanol. Los metilésteres junto con el metanol son bombeados por la bomba (P-102), la cual trabaja a 0,1060 kW mediante un aporte energético de la corriente (Q-108) 381,5 kJ/h para subir la presión hasta 405,2 kPa.

Variable	Corriente neutralizada	Desechos	Producto 4	Producto 5
Vapor	0	0	0	0
Temperatura (°C)	58,69	58,67	58,74	58,93
Presión (kPa)	405,2	101,3	101,3	405,2
Flujo molar (kgmol/h)	7,604	0,5622	7,042	7,042
Flujo másico (kg/h)	908,8	32,53	876,2	876,2
Flujo volumétrico ideal (m ³ /h)	1,012	1,733·10 ⁻²	0,9932	0,9932

Tabla 20: Condiciones de entrada y salida de los flujos en la segunda unidad de separación

Fracción molar	Corriente neutralizada	Desechos	Producto 4	Producto 5
Metanol	0,5587	0	0,6033	0,6033
NaOH	0	0	0	0
H ₂ O	0,0471	0,6373	0	0
Metiléster ácido caprílico	0,0003	0	0,0003	0,0003
Metiléster ácido palmítico	0,0447	0	0,0483	0,0483
Metiléster ácido esteárico	0,0201	0	0,0217	0,0217
Metiléster ácido oleico	0,1541	0	0,1665	0,1665
Metiléster ácido linoleico	0,1481	0	0,1600	0,1600
H ₂ SO ₄	0,0086	0,1168	0	0
Sulfato de sodio	0,0182	0,2459	0	0

Tabla 21: Fracción molar de los flujos en la segunda unidad de separación

5.4.11 Torre de destilación y recirculación

La siguiente figura muestra el equipo de destilación utilizado para recuperar el metanol así como separarlo del biodiesel.

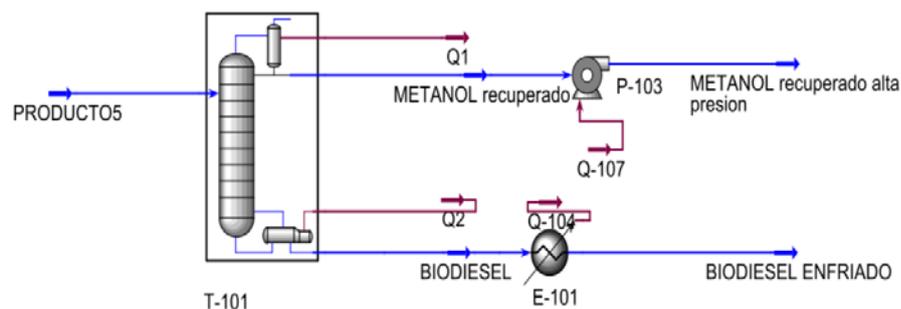


Figura 19 Unidad de destilado y recirculación

Esta unidad es una columna de destilación de 5 platos de acero inoxidable de calidad AISI 304, trabajando a reflujo total. Los platos son perforados con una distancia entre platos de 0,55 m. La altura del relleno con platos es de 2,75 m, estimándose la altura total de la columna en 3,75 m con un diámetro de 0,6 m. La columna se sujeta gracias a 4 pilares distribuidas alrededor del recipiente sobre las que se apoya y que van ancladas al suelo.

La topología de esta etapa también cuenta con el condensador situado en la parte superior y el evaporador en la parte inferior. El flujo energético (Q1) asociado al condensador disipa $2,823 \cdot 10^5$ kJ/h para lo cual trabaja con una potencia de 78,42 kW. Al evaporador se le aporta un flujo energético (Q2) de $4,262 \cdot 10^5$ kJ/h y trabaja con una potencia de 118,4 kW.

Las dimensiones del evaporador son de 1,93 m de diámetro y 1,789 m de largo con una capacidad de 2 m^3 . Las dimensiones del condensador son exactamente las mismas.

Estos dos elementos trabajan para producir destilaciones simples en cada uno de los platos hasta obtener un flujo de metanol que se extrae por la parte superior y un flujo con únicamente los metilésteres que compondrán el biodiesel. La relación de reflujo es de 2, ya que a partir de aquí es cuando se obtiene el menor porcentaje molar de metanol en el biodiesel, manteniéndose en un porcentaje molar de 8,14 %.

En la siguiente tabla extraída de Hysys se muestra la variación de los porcentajes molares del metanol y de los ésteres en cada uno de los platos. La numeración de los platos va del 1 al 5, siendo el 1 el plato más cercano al condensador.

El metanol destilado obtenido en la parte superior de la columna por acción del condensador, es recirculado mediante una bomba (P-103) que desarrolla una potencia de $1,916 \cdot 10^{-2}$ kW con el aporte de un flujo energético (Q-107) de 68,98 kJ/h para aumentar la presión hasta 405,2 kPa. De esta manera el metanol es capaz de remontar la distancia que separa la columna de destilación al mezclador MIX (100).

El biodiesel obtenido, debido a todo el proceso de destilación, sale a una temperatura de 145 °C. Por precauciones de seguridad se añade un enfriador (E-101) para bajar la temperatura del biodiesel hasta 25 °C.

Etapas	Metanol	Metiléster ácido caprílico	Metiléster ácido palmítico	Metiléster ácido esteárico	Metiléster ácido oleico	Metiléster ácido linoleico
Condensador	1	$6,447 \cdot 10^{-20}$	$3,462 \cdot 10^{-11}$	$3,578 \cdot 10^{-21}$	$4,104 \cdot 10^{-21}$	$7,678 \cdot 10^{-21}$
Plato 1	1	$1,829 \cdot 10^{-14}$	$6,140 \cdot 10^{-8}$	$1,117 \cdot 10^{-14}$	$2,458 \cdot 10^{-14}$	$3,673 \cdot 10^{-14}$
Plato 2	0,999	$2,594 \cdot 10^{-9}$	$5,448 \cdot 10^{-5}$	$1,744 \cdot 10^{-8}$	$7,356 \cdot 10^{-8}$	$8,783 \cdot 10^{-8}$
Plato 3	0,7631	$2,028 \cdot 10^{-4}$	$2,882 \cdot 10^{-2}$	$1,298 \cdot 10^{-2}$	$9,937 \cdot 10^{-2}$	$9,550 \cdot 10^{-2}$
Plato 4	0,7629	$2,029 \cdot 10^{-4}$	$2,884 \cdot 10^{-2}$	$1,299 \cdot 10^{-2}$	$9,945 \cdot 10^{-2}$	$9,557 \cdot 10^{-2}$
Plato 5	0,7404	$2,187 \cdot 10^{-4}$	$3,551 \cdot 10^{-2}$	$1,398 \cdot 10^{-2}$	0,1070	0,1029
Evaporador	$8,15 \cdot 10^{-2}$	$7,863 \cdot 10^{-4}$	0,1117	$5,034 \cdot 10^{-2}$	0,3854	0,3703

Tabla 22: Fracciones molares en los distintas secciones de la torre de destilación

Variable	Producto 5	Metanol recuperado	Metanol recuperado alta presión	Biodiesel	Biodiesel enfriado
Vapor	0	-	-	-	-
Temperatura (°C)	58,93	64,48	64,48	145	25
Presión (kPa)	405,2	101,3	405,2	101,3	101,3
Flujo molar (kgmol/h)	7,042	4	4	3,042	3,042
Flujo másico (kg/h)	876,2	128,2	128,2	748,1	748,1
Flujo volumétrico ideal (m ³ /h)	0,9932	0,1611	0,1611	0,8321	0,8321

Tabla 23: Condiciones de entrada y salida de los flujos en la torre de destilación y unidad de recirculación del metanol

La cantidad total de metilésteres que conforman el biodiesel es de 3,042 kmol/h, por lo que acorde con la estequiometría de la reacción de transesterificación, era lo esperado. La cantidad de glicerol que se obtuvo fue casi de 0,92 kmol/h debido al rendimiento de la reacción ya que esta se trasladó más hacia la conversión de biodiesel, que se refleja en los 0,042 kmol de más.

Fracción molar	Producto 5	Metanol recuperado	Metanol recuperado alta presión	Biodiesel	Biodiesel enfriado
Metanol	0,6033	1	1	0,0815	0,0815
Metiléster ácido caprílico	0,0003	0	0	0,0008	0,0008
Metiléster ácido palmítico	0,0483	0	0	0,1117	0,1117
Metiléster ácido esteárico	0,0217	0	0	0,0503	0,0503
Metiléster ácido oleico	0,1665	0	0	0,3854	0,3854
Metiléster ácido linoleico	0,1600	0	0	0,3703	0,3703

Tabla 24: Fracciones molares de los flujos en la torre de destilación y unidad de recirculación del metanol

6. Características del biodiesel obtenido.

En la Tabla 25 se realiza una comparativa de las propiedades que cumple el biodiesel obtenido:

Ensayo	Unidades	Mínimo	Máximo	Biodiesel obtenido
Contenido en ester	%(m/m)	96,5	-	98,94 (se cumple)
Densidad a 15°	kg/m ³	860	900	911 (no se cumple)
Viscosidad a 40°	mm ² /s	3,5	5,00	10,2 (no se cumple)
Punto de inflamación	°C	120	-	Objeto de estudio
Contenido en azufre	mg/kg	-	10	Objeto de estudio
Residuo carbonoso	%(m/m)	-	0,30	Objeto de estudio
Numero de cetano		51	-	Objeto de estudio
Contenido en cenizas de sulfatos	%(m/m)	-	0,02	Objeto de estudio
Contenido en agua	mg/kg	-	500	0 (se cumple)
Contaminación total	mg/kg	-	24	0 (se cumple)
Corrosión en lámina de cobre	Clasificación	Clase 1		Objeto de estudio
Estabilidad a la oxidación	Horas	6	-	Objeto de estudio
Valor ácido	mg KOH/g m muestra	-	0,5	0 (se cumple)
Índice de yodo	g I ₂ /100g muestra	-	120	Objeto de estudio
Metiléster linolénico	%(m/m)	-	12	0 (se cumple)
Metiléster poliinsaturados	%(m/m)	-	1	0 (se cumple)
Contenido en metanol	%(m/m)	-	0,2	0,0106 (se cumple)
Contenido en monoglicéridos	%(m/m)	-	0,8	0 (se cumple)
Contenido en diglicéridos	%(m/m)	-	0,2	0 (se cumple)
Contenido en triglicéridos	%(m/m)	-	0,2	0 (se cumple)
Glicerina libre	%(m/m)	-	0,02	0 (se cumple)
Glicerina total	%(m/m)	-	0,25	0 (se cumple)
Metales grupo I(Na+K)	mg/kg	-	5	0 (se cumple)
Metales grupo II(Ca+Mg)	mg/kg	-	5	0 (se cumple)
Contenido en fósforo	mg/kg	-	10	0 (se cumple)
POFF	°C	-	Según época y país	Objeto de estudio

Tabla 25: Comparativa de propiedades entre la norma UNE EN 14214 y el biodiesel obtenido

En la tabla se ha indicado que parámetros de la norma no se han cumplido, cuales se han cumplido, y cuales necesitarían comprobarse empíricamente ya que Hysys no ofrece todos los resultados.

A la vista de los resultados obtenidos y acorde con la norma, se puede decir que este biodiesel no es válido para utilizar por si solo en un motor de combustión diesel. Sin embargo, esta no es la manera habitual de utilizar el biodiesel, ya que este, se suele mezclar en diferentes proporciones con el diesel, aportando las propiedades del biodiesel a la mezcla. También se puede considerar utilizar el biodiesel como combustible para calefacción en calderas, atendiendo a los requisitos establecidos para este uso dentro de la misma norma, o para otras aplicaciones vistas en el apartado 5 del primer capítulo.

7. Emplazamiento y coste

Este apartado pretende establecer unos criterios para encontrar una posible ubicación de la planta en la Escuela Naval Militar.

La ENM cuenta con muchos espacios abiertos donde poder ubicar una planta de biodiesel para llevar a cabo el proceso propuesto en este trabajo.

Los costes en transporte y traslado de materias primas son mínimos ya que se efectuarían con vehículos propios de la escuela dentro del recinto. Esto significa, que de entre los factores críticos que determinan la ubicación, la distancia y el espacio disponible no son determinantes, por lo que se ha atendido a motivos de seguridad y contaminación.

La planta de biodiesel debe estar ubicada al aire libre, para así ventilar los posibles vapores que se generen en el proceso y los desprendidos de los compuestos que intervienen, como el ácido sulfúrico o el metanol.

La proximidad al mar también es un factor importante ya que en caso de vertido, las probabilidades de que algún compuesto contaminante vaya a parar al mar son improbables. Sin embargo puede estar cerca del mar si se diseña un sistema de retención de vertidos capaz de contener los posibles derrames.

El lugar que se ajusta más a estas condiciones es la parte noroeste de la ENM, donde están ubicados el helipuerto, el centro de adiestramiento de seguridad interior y algunos edificios como el almacén o el centro de mediciones electromagnéticas, como se muestra en la figura 18.

Esta parte de la ENM es una zona ganada al mar, por lo que no es apropiada para construir grandes estructuras que requieran una cimentación previa profunda. Sin embargo, la instalación de la planta requiere un bajo acondicionamiento del terreno ya que la planta solo esta compuesto por los equipos y las tuberías de transporte de los compuestos, con una arquitectura y dimensionado muy simple. La planta estará construida enteramente por encima de la superficie excepto por el sistema de retención de vertidos y fugas de la planta. Este sistema consistiría en una sentina al aire libre de poca profundidad, cavada en el terreno, situada justo debajo del conjunto de la planta.

Además se le dotará de unos servicios de apoyo al complejo de la planta que le permitan desarrollar su función en las condiciones adecuadas, como sistema de alumbrado, vallado, techado, alimentación eléctrica, almacenamiento de materias primas, contraincendios e incluso un laboratorio para examinar la calidad del biodiesel producido por la planta.



Figura 20: Vista general de la ENM y posible ubicación de la planta de biodiesel

El siguiente esquema muestra la disposición de los equipos que constituyen el conjunto de la planta de producción de biodiesel

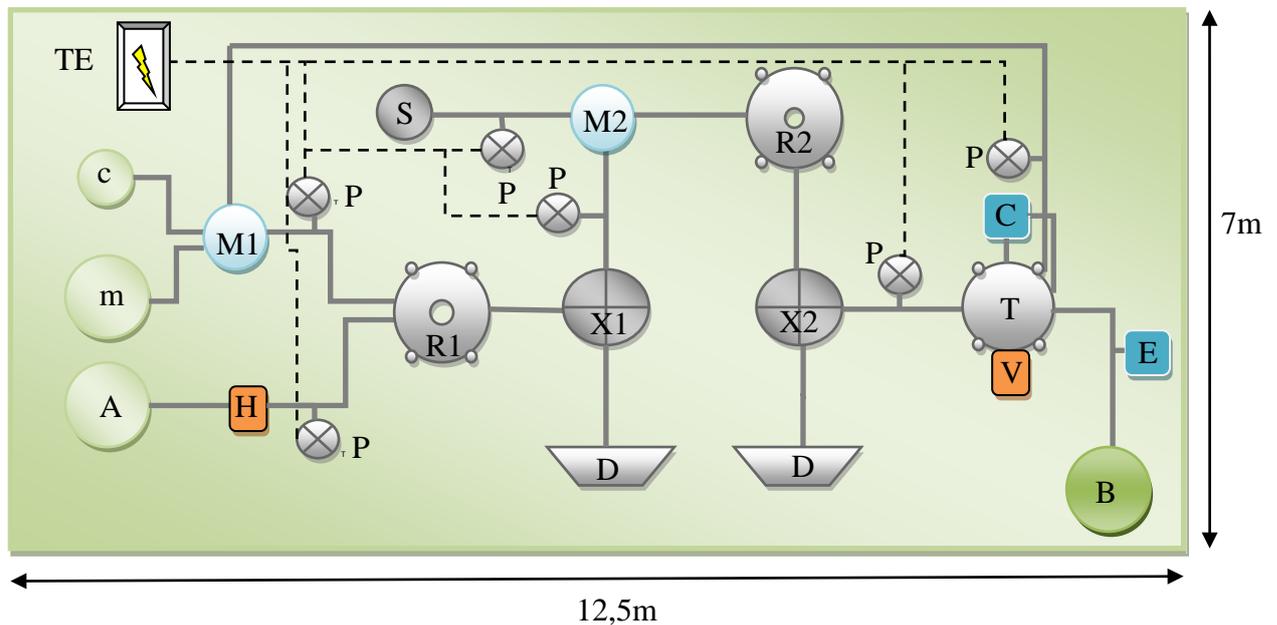


Figura 21: Esquema de la instalación de la planta de biodiesel en la Escuela Naval Militar

Los equipos mostrados en la Figura 21 están relacionados acorde con la siguiente nomenclatura:

- A: Tanque que contiene el aceite usado de girasol
- B: Tanque que contiene biodiesel
- C: Condensador
- D: Tanque de recogida de desechos
- E: Enfriador

- H: Calentador
- M: Mezcladores 1 y 2
- P: Bombas
- R: Reactores 1 y 2
- S: Tanque que contiene ácido sulfúrico
- T: Torre o columna de destilación
- TE: Toma de corriente eléctrica
- V: Evaporador
- X: Decantadores 1 y 2
- c: Tanque que contiene catalizador
- n: Tanque que contiene catalizador (NaOH)
- m: Tanque que contiene metanol
- — : Tuberías por donde circulan los flujos de materia
- — : Corriente eléctrica

Los costes derivados de la construcción de la planta son elevados ya que implican la adquisición de equipos de procesamiento industrial muy caros. En la siguiente tabla, se relacionan los precios aproximados de los principales equipos necesarios y el inventario.

Equipo	Coste	Unidades
Reactor de conversión	45000€	2
Electrobomba centrífuga	2500€	6
Columna de destilación	57694€	1
Mezclador agitador	35868€	2
Decantador	96494€	2
Calentador	22105€	1
Condensador	4667€	1
Evaporador	24185€	1
Enfriador	24185€	1

Tabla 26: Precio de costes de los equipos

El precio del coste de los equipos, nos da una idea aproximada del gran desembolso que se necesita realizar tan solo con los equipos necesarios para una instalación de una planta de biodiesel en la Escuela Naval Militar, sumado a los gastos en la cimentación, costes energéticos y de construcción.

CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

1. Conclusiones

Este trabajo ha conseguido mediante la herramienta de simulación Hysys lograr diseñar un proceso completo de producción de biodiesel en las que se han podido modificar las variables termodinámicas y de transporte para intentar obtener un biodiesel de calidad para su utilización.

La cantidad de aceite de girasol empleadas en este trabajo, no se corresponde con la cantidad de aceite manejada en las cocinas de la escuela, si no que es mayor. Esto implica un dimensionamiento de la planta mayor de la que corresponde, sin embargo, desde una perspectiva de futuro, esto será una ventaja. La planta será capaz de tratar la cantidad de aceite desechada en la Escuela Naval, no obstante se puede plantear que en un futuro la planta procese aceites de diferente procedencia de otras instalaciones de la Armada, por lo que no se sería conveniente limitar el tamaño de la planta a solo los desechos de aceite de girasol de la escuela. Además el aceite se puede almacenar y convertir toda la cantidad acumulada en un solo proceso, ahorrando consumos eléctricos y energéticos por parte de los equipos.

Los cálculos obtenidos en este diseño, muestran que existe una manera de reutilizar el aceite de girasol usado para obtener un biodiesel con una calidad muy aceptable, lo que permite pensar en su gran cantidad de usos. La calidad no es la suficiente para utilizarlo por si solo como combustible, por lo que hay que buscar maneras de sacarle partido al biodiesel en la Escuela Naval Militar, bien mezclado con diesel en los vehículos de la escuela o bien para alimentar una caldera.

Los cálculos revelan también, que no es una inversión rentable desde el punto de vista económico, ya que los costes derivados de las obras de instalación y compra de equipos es muy elevado, además del coste del suministro eléctrico y energético que requiere la planta. Estos costes se amortizarán a muy largo plazo, cuando el ahorro en diesel sea equivalente al coste total de la planta.

La verdadera inversión reside en cumplir con las con las políticas nacionales e internacionales sobre el cambio del modelo energético, así como acercar la Escuela Naval Militar al uso de energías alternativas como el biodiesel.

2. Líneas de futuro

Este trabajo no deja de ser una simulación realizada con un programa, en el que se han sentado las bases para la posible construcción de una planta de biodiesel que lleve a cabo este proceso. Las propiedades del biodiesel obtenido deben verificarse a nivel experimental para constatar que los cálculos realizados por Hysys son correctos, así como para darse cuenta de que aspectos no contempla el programa que afectan también a la calidad del biodiesel. Por lo que se propone llevar a cabo el diseño estructural completo de una planta de biodiesel para la Escuela Naval Militar basado en el diseño de este proceso, para intentar obtener un biodiesel con las características obtenidas en este trabajo o superiores, ya que este proceso es susceptible de ser optimizado.

Otro aspecto que se puede optimizar, que por cuestión de tiempo no se ha podido realizar en este trabajo y que es intrínseco con el diseño estructural, es un estudio de ahorro energético de la planta, en el cual se aprovecha el calor generado por las reacciones de carácter exotérmico que se generan dentro. Este calor puede aprovecharse para calentar fluidos que actúen como intercambiadores de calor con las corrientes del proceso, evitando grandes aportes energéticos del exterior.

Además el glicerol que se obtiene como subproducto, tiene diversas aplicaciones desde el punto de vista industrial, como fabricación de resinas utilizadas como aislantes, lubricante para máquinas, anticongelantes, así como en la industria de la pintura. Si se refina adecuadamente el glicerol obtenido en este proceso y se utiliza, se cumplirá aun más con las expectativas medioambientales de esta planta de obtención de biodiesel.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Informe conciso de Naciones Unidas, *La situación demográfica en el mundo*, 2014
- [2] A. Guinó , E. Vila, *Mercado del petroleo, análisis económico y perspectivas futuras*, Mayo 2011.
- [3] Informe mensual de la OPEP, disponible en <<http://www.opec.org/opec_web/en>>
- [4] Informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, *Cambio climático 2007*, Informe de síntesis
- [5] M. Gonzalez., E. Jurado, S. Gonzalez., Ó. Aguirre, J. Jimenez., J. Navar, *Cambio climático mundial, origen y consecuencias*
- [6] Naciones Unidas, *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático*, 1998
- [7] Informe de la Conferencia de las Partes sobre su 15º período de sesiones, *convención marco sobre el cambio climático*, 30 de marzo de 2010
- [8] F.A. Avellaneda Vargas, *Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal*, tesis doctoral, 2010.
- [9] O. H. Martínez Aguirre, *Diseño de un prototipo demostrativo para la producción de biodiesel (Tesis)*, 2013.
- [10] J.P. Texo, C.I. Betancur, J.P. Duque, *Perspectivas generales de desarrollo de la industria de los biocombustibles en el Uruguay*, Trabajo de investigación monográfico para la obtención de título de contador público, Octubre de 2009.
- [11] R.G. Torres Badillo, D.G. Flores Tomalá, *Control de proceso de energías renovables: Proceso de producción de biodiesel usando algas. Una alternativa para no afectar al ecosistema o a la cadena alimentaria. Aspectos técnicos y económicos*, 2011
- [12] *Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte.*, 2003
- [13] *UNE-EN 14214: Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo.*, 2013

- [14] ASTM, *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blendstock (B100) for Middle Distillate Fuels.*, ASTM, Editor 2007, ASTM
- [15] BOE nº291, Real Decreto 1085/2015, de 4 de diciembre, de fomento de los Biocarburantes.
- [16] I.Retana Jimenez, *Transferencia tecnológica sobre las ventajas y desventajas de la utilización del biodiesel*, Proyecto, 2008.
- [17] C. De Castro Carranza, *Escenarios de energía-economía mundiales con modelos de dinámica de sistemas*, Tesis doctoral, 2009.
- [18] Leung, D. Y. C., Wu, X., Leung, M. K. H., *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. *Applied Energy*, 2010.
- [19] F.D Torossi Baudino, *La transesterificación en la producción de biodiesel a partir de aceite de fritura usado*, An. Química 2006.
- [20] X. Barros Piñeiro, *Obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina usado de la ENM*, Trabajo de fin de grado, 2015.
- [21] Freedman, B., Pryde, E. H. & Mounts, T.L., *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*, 1984.
- [22] Infinita Renovables, *informe biodiesel 2015*, abril 2015.
- [23] Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.
- [24] Infinita Renovables, *Biodiesel presente y futuro*, 2009.
- [25] Listado de plantas de biodiesel en España, disponible en <http://www.biodieselpain.com/plantas_listado.php>>
- [26] Norma UNE-EN ISO 14001:2015, Sistemas de gestión ambiental. Requisitos con orientación para su uso.
- [27] P. Muñoz Baena, *Estudio técnico-económico de una planta de producción de biodiesel*, Proyecto fin de carrera, 2013.
- [28] J.J. Rivero Rodríguez, *Diseño y simulación de un proceso continuo de producción de biodiesel con aceite refinado de girasol*, Proyecto fin de carrera, 2008.
- [29] M. Uribe Gómez, *Simulación de una planta piloto para la producción de biodiesel en el laboratorio de operaciones unitarias de La Esiqie*, Tesis, 2010.
- [30] Olimerca, mercado del aceite español, publicación de 2013. <http://www.olimerca.com/>
- [31] A. C. D. V. Pardo, *Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis (Tesis Doctoral)*, 2012.
- [32] M. Franco, *Simulación de un proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales en condiciones supercríticas*, Proyecto fin de máster, 2013.
- [33] Knothe G. *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*. *Fuel Processing Technology*, 2005.
- [34] Canakci, M.; Van Gerpen, J. *Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids*, *Transactions of the ASAE* nº44, 2001.
- [35] Norma del Codex para aceites vegetales especificados, CODEX STAN 210-1999.

- [36] R. Alisenda Montero, *Estudio de la transesterificación con aceite vegetal y metanol*, Trabajo de fin de carrera, curso 2002/2003.
- [37] M. Garcia Rodriguez, *Estudio y simulación del proceso de obtención de biodiesel: aplicación a la predicción de las propiedades físicas*, Tesis, 2011.
- [38] U. Rashid, M. Ibrahim, S. Ali, M. Adil, S. Hina, I. H. Bukhari, R. Yunus, *Estudio comparativo de metanolisis y etanolisis de aceites de maíz utilizando catalizadores alcalinos*, artículo encontrado en Dialnet, <https://dialnet.unirioja.es>
- [39] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils (Review)*. Journal of Bioscience and Bioengineering vol. 92, 2001.
- [40] Mittelbach, M. Trathnigg, B. *Kinetics of Alkaline Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil*. *Fett Wissenschaft Technologie*, 1990
- [41] F. Acosta, P. Castro, E. Cortijo, *Manual de construcción y uso de Reactor para producción de biodiésel a pequeña escala*, 2008.
- [42] Norma UNE EN 14214:2013 v2A1:2014