



Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.

INGENIERO QUÍMICO.

CURSO ACADÉMICO 2002 / 03

TRABAJO FIN DE CARRERA:

INVESTIGACIÓN

***ESTUDIO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE
ACEITE VEGETAL CON METANOL.***

AUTOR: **Aliseda Montero, Rodrigo.**
DIRECTORES: **Vicente Crespo, Gemma.
Rupérez Sastre, Begoña.**

*Dedicado especialmente a Rosa María,
por estar siempre tan cerca.*

Todo el ánimo puesto en la realización del presente trabajo, se debe, en su mayor parte, a la implicación sobre soluciones, por qué no inmediatas, a la problemática medioambiental sobre emisiones a la atmósfera, efecto invernadero, fuentes de energía renovables... en resumen: **desarrollo sostenible**.

Agradezco a Gemma Vicente y a Begoña Rupérez el incondicional y alentador apoyo mostrado para llevar a cabo esta memoria.

También quiero expresar mi gratitud hacia el Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales por haberme rodeado de personas de gran altura humana y científica.

Además, doy las gracias a mis compañeros por el tiempo pasado, sin olvidar el apoyo que he recibido por su parte.

No quiero terminar sin agradecer a mis amistades la paciencia por aguantar las charlas sobre aceites vegetales, experimentos, biodiesel, desarrollo sostenible...



ÍNDICE

1-. RESUMEN.	1
2-. INTRODUCCIÓN.	3
2.1-. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN. _____	4
2.1.1-. GENERALIDADES. _____	4
2.1.2-. TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES. _____	5
2.1.3-. CATALIZADORES DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES. _____	6
2.2-. MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS. _____	10
2.3-. APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.	11
2.3.1-. ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS. _____	11
2.3.2-. GLICERINA. _____	13
3-. OBJETIVOS.	14
4-. METODOLOGÍA.	16
4.1-. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL. _____	17
4.1.1-. SISTEMA DE REACCIÓN. _____	17
4.1.2-. SISTEMA DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN. _____	18
4.2-. MATERIALES EMPLEADOS. _____	18
4.2.1-. REACTIVOS. _____	19
4.2.2-. CATALIZADOR. _____	19
4.2.3-. OTROS COMPUESTOS. _____	19
4.3-. MÉTODOS DE ANÁLISIS. _____	20
4.3.1-. ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA. _____	22
4.3.2-. ÍNDICE DE ACIDEZ Y GRADO DE ACIDEZ. _____	22
4.4-. DESARROLLO EXPERIMENTAL. _____	22
4.4.1-. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN. _____	22
4.4.2-. ETAPAS DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN. _____	23
5-. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	26
5.1-. EXPERIMENTOS PREVIOS. _____	27
5.1.1-. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN. _____	27
5.1.2-. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN. _____	29

5.2-. ESTUDIO DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO. _____	31
5.2.1-. ELECCIÓN DE LAS VARIABLES A MEDIR: RESPUESTAS. _____	32
5.2.2-. ELECCIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN: FACTORES. _____	32
5.2.3-. ELECCIÓN DE LOS INTERVALOS DE OPERACIÓN PARA CADA UNA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN: NIVELES. _____	33
5.2.4-. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS. _____	33
5.2.5-. RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO. _____	34
5.2.6-. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS PARA MODELOS DE SEGUNDO ORDEN. _____	36
5.2.7-. RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO SEGÚN MODELOS DE SEGUNDO ORDEN. _____	37
5.2.8-. DETERMINACIÓN DEL MODELO INDUSTRIAL DE SEGUNDO ORDEN. _____	41
5.2.9-. ESTIMACIÓN DEL ERROR COMETIDO PARA EL MODELO DE SEGUNDO ORDEN. _____	41
5.2.10-. REACCIÓN DE COMPROBACIÓN DE MODELOS. _____	44
5.2.11-. REPRESENTACIÓN DE LOS MODELOS. _____	45
5.2.12-. DETERMINACIÓN DEL ÓPTIMO TÉCNICO. _____	48
5.3-. ESTUDIO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE FRITURA USADO. _____	49
6-. CONCLUSIONES.	53
7-. BIBLIOGRAFÍA.	56
8-. APÉNDICES.	59
8.1-. DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS Y SUPERFICIES DE RESPUESTA. _____	60
8.1.1-. DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS. _____	60
8.1.2-. MODELOS MATEMÁTICOS. _____	61
8.1.3-. ESTIMACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS FACTORES. _____	62
8.1.4-. ERROR EN LA RESPUESTA. _____	62
8.1.5-. SISTEMAS NO LINEALES. _____	63
8.1.6-. DISEÑOS COMPUESTOS: PLANIFICACIÓN. _____	64
8.1.7-. SUPERFICIES DE RESPUESTA. _____	64

RESUMEN

La presente memoria recoge el trabajo realizado para llevar a cabo el estudio de la reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos, como producto principal, y glicerina, como subproducto.

Actualmente, la transesterificación de aceites vegetales con alcoholes ligeros es el método más aceptado para la obtención de ésteres de ácidos grasos como alternativa al diesel de origen fósil (biodiesel). Por este motivo, la investigación se centró en el estudio de la influencia de la temperatura y concentración de catalizador sobre la pureza y el rendimiento de la fase éster aplicando un diseño factorial de experimentos. Para ello, se ha llevado a cabo la reacción entre aceite de girasol refinado con metanol bajo la acción de un catalizador básico, como es el hidróxido de potasio manteniendo constante la velocidad de agitación y la relación molar entre el metanol y el aceite en un valor de 6, es decir, el doble del valor estequiométrico ya que se favorece el desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos y valores superiores dificultan la separación de la glicerina. También se determinó, mediante unos experimentos previos, el tiempo de reacción y la secuencia de etapas de separación y purificación de los ésteres de ácidos grasos. Además, se llevó a cabo la transesterificación de aceites de fritura usado ya que se trata de la utilización de residuos orgánicos y es una alternativa real y económica frente los aceites convencionales.

Los resultados de la investigación realizada muestran la elevada conversión del aceite a tiempos cortos alcanzándose la conversión total a los 90 minutos.

Por otra parte, para obtener ésteres metílicos se parte de la reacción de transesterificación, se decanta la fase glicerina y se procede a lavar con agua la fase éster para eliminar el exceso de metanol y el catalizador y, por último, se purifica la fase éster evaporando los posibles restos de agua y metanol no eliminados en los lavados.

Con respecto al diseño factorial de experimentos, la optimización del proceso indica que la concentración de catalizador y la temperatura tienen un efecto positivo sobre la pureza. Sin embargo, tienen un efecto negativo sobre el rendimiento de la reacción debido a la reacción secundaria de saponificación de triglicéridos.

Por último, se ha comprobado como el grado de acidez de un aceite usado tiene un efecto negativo sobre el rendimiento ya que se forman jabones mediante reacciones de neutralización de los ácidos grasos con el catalizador.

INTRODUCCIÓN

2.1-. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

En este apartado se introducen una serie de aspectos generales sobre la reacción de transesterificación general, la transesterificación específica de aceites vegetales con metanol y los catalizadores para llevar a cabo dicha reacción.

2.1.1-. GENERALIDADES.

En un sentido amplio, la transesterificación implica tres grupos diferentes de reacciones según un éster reaccione con un alcohol (alcoholisis), con un ácido carboxílico (acidolisis) o con otro éster (interesterificación) [Formo, 1954]:

- La alcoholisis implica la sustitución del grupo alquilo del éster por otro grupo alquilo, a través de la reacción del éster con un alcohol. Las reacciones se describen en términos del alcohol reaccionante: metanolisis, etanolisis, glicerolisis, etc.
- La acidolisis es la reacción entre un éster y un ácido carboxílico, implicando el intercambio o sustitución del grupo acilo del éster.
- La interesterificación es el intercambio entre los grupos acilo y alquilo de dos ésteres diferentes.

La figura 2.1 muestra el esquema general de las reacciones descritas.

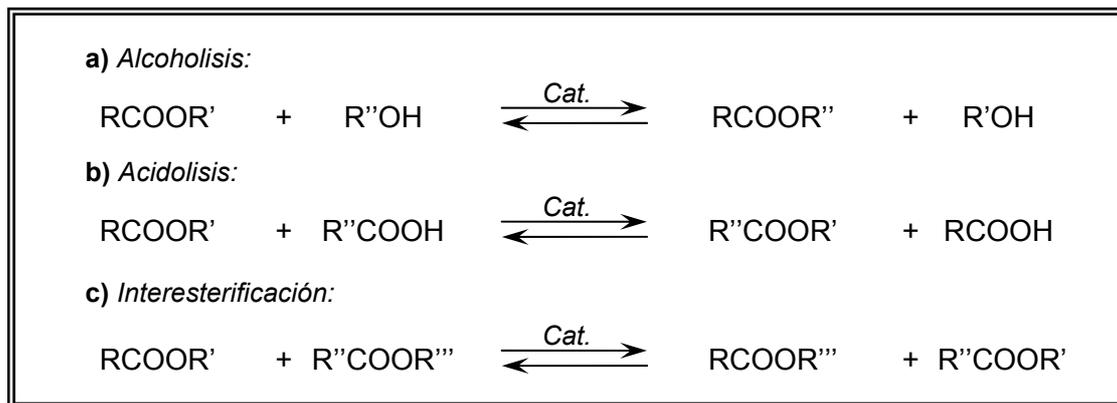


Figura 2.1-. Reacciones generales de transesterificación.

El presente trabajo de investigación comprende el estudio de la metanolisis de aceites vegetales para obtener ésteres metílicos de ácidos grasos. En este sentido, los términos transesterificación o alcoholisis hacen referencia a este tipo de reacción.

2.1.2.-. TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES.

La reacción de transesterificación (o alcoholisis) de un aceite vegetal es aquella en la cual, una molécula de triglicérido, componente mayoritario en un aceite, reacciona con un alcohol, generalmente ligero, bajo la acción de un catalizador, para producir una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina [Schuchardt et al, 1998].

La figura 2.2 muestra el esquema general de la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina.

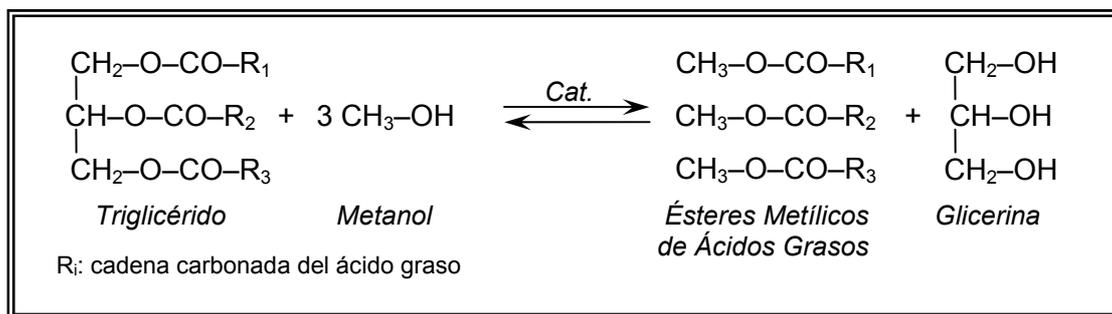


Figura 2.2.-. Representación esquemática de la reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina.

Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de triglicérido transesterificado se necesitan tres moles de metanol y se obtienen tres moles de ésteres metílicos y un mol de glicerina.

La reacción de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes ligeros consta de tres etapas consecutivas reversibles en las que el triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina [Freedman et al., 1986]. En la figura 2.3 se muestra la secuencia de etapas que tiene lugar en la transesterificación de aceite vegetal con metanol.

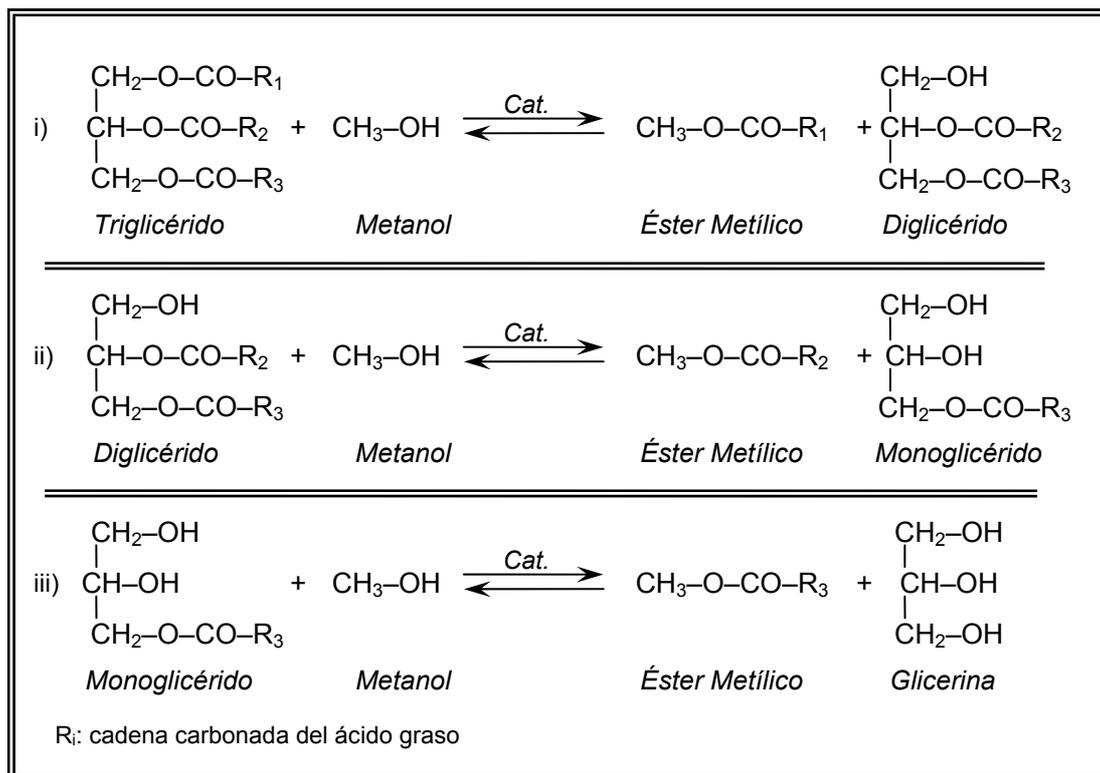


Figura 2.3-. Representación esquemática de las etapas de la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina.

2.1.3-. CATALIZADORES DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES.

La reacción de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes ligeros se ha de llevar a cabo bajo la acción de un catalizador que puede ser homogéneo, tanto ácido como básico, o heterogéneo.

En el caso de los catalizadores homogéneos ácidos, la reacción de transesterificación está catalizada por un ácido de Brønsted, como puede ser el ácido sulfúrico. Estos catalizadores proporcionan un elevado rendimiento en ésteres de ácidos grasos, pero la reacción es muy lenta, y requiere condiciones de temperatura y presión elevadas [Freedman et al., 1984].

El mecanismo de la reacción de transesterificación bajo la acción de un catalizador ácido se muestra en la figura 2.4, para un monoglicérido. Sin embargo, se puede extender para un di- y triglicérido. La protonación del grupo carbonílico del éster conduce al carbocatión II que, tras el ataque nucleófilo del alcohol, produce el tetraedro intermedio III, que proporciona una molécula de glicerina y el éster metílico de ácidos grasos IV al que se quiere llegar y regenera el catalizador [Schuchardt et al, 1998].

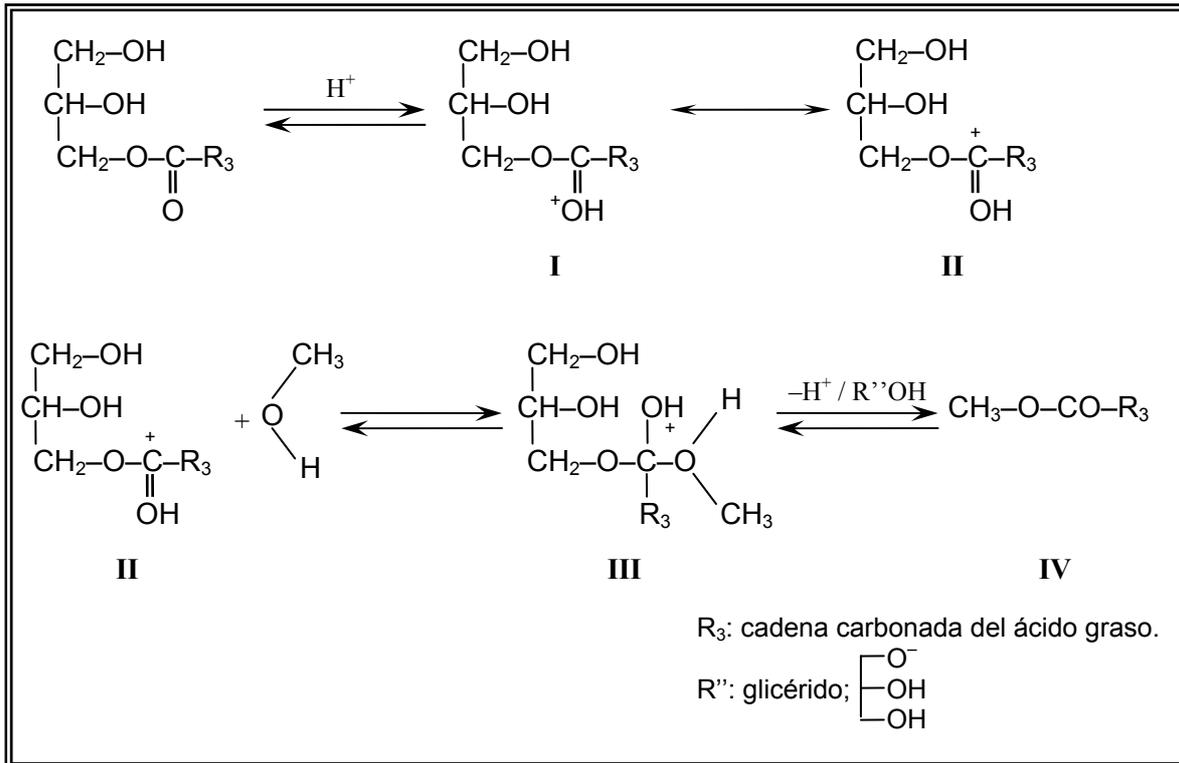


Figura 2.4-. Mecanismo de reacción para la transesterificación bajo la acción de un catalizador ácido.

De acuerdo con este mecanismo, los ácidos carboxílicos se pueden formar por reacción del carbocatión II con agua, en el caso que se encuentre dicho componente en el medio de reacción. Esto indica que la reacción de transesterificación debe llevarse a cabo en ausencia de agua para evitar la formación de dichos ácidos carboxílicos que reducen el rendimiento de la reacción hacia los ésteres de ácidos grasos [Schuchardt et al, 1998].

La reacción de transesterificación, llevada a cabo bajo un catalizador homogéneo básico, es más rápida que con un catalizador ácido y requiere condiciones de operación más moderadas. Debido a estas razones, y junto con el hecho de que los catalizadores básicos son menos corrosivos que los ácidos, los procesos industriales, normalmente, utilizan catalizadores básicos, como el hidróxido de sodio o de potasio [Freedman et al., 1984, Freedman et al., 1986].

Sin embargo, los catalizadores básicos presentan el problema de la formación de jabones por neutralización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite o por saponificación de los triglicéridos del aceite [Schuchardt et al, 1998, Cvengroš y

Považanec, 1995]. Los esquemas de ambas reacciones secundarias cuando se utiliza hidróxido potásico como catalizador se observan en la figura 2.5.

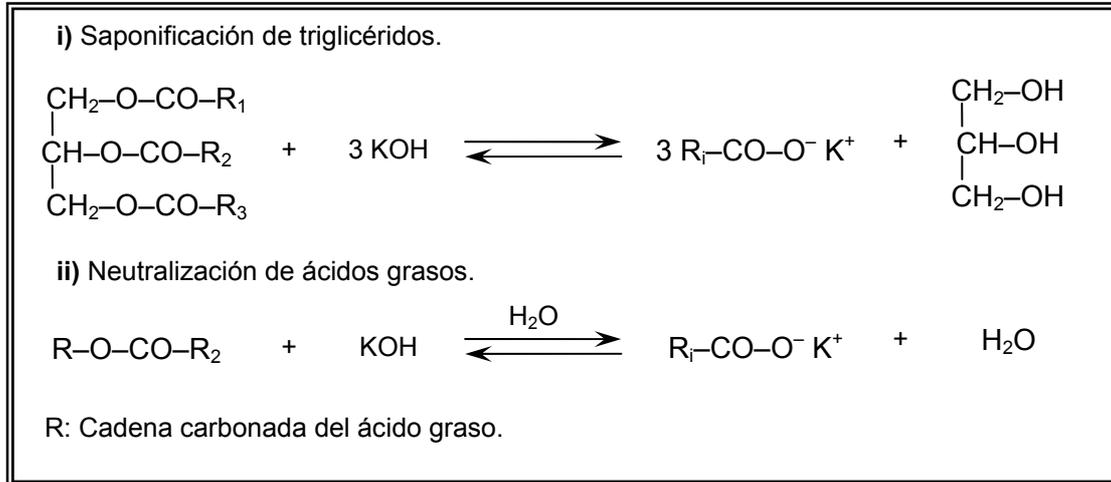


Figura 2.5-. Reacciones de saponificación y neutralización, bajo catalizador básico.

La formación de jabones consume parcialmente el catalizador, disminuye el rendimiento de la reacción y dificulta las etapas de separación y purificación [Cvengroš y Považanec, 1995].

La neutralización de los ácidos grasos libres se puede evitar utilizando aceites de bajo índice de acidez [Freedman et al., 1984, Wright et al., 1944]. Sin embargo, en muchas ocasiones los aceites más rentables económicamente presentan cierto contenido en ácidos grasos, como los aceites o grasas usadas.

La reacción de saponificación puede evitarse parcialmente utilizando aceites y alcoholes esencialmente anhidros [Freedman et al., 1984, Wright et al., 1944]. Además, se debe tener especial prevención con las condiciones de reacción, especialmente con la temperatura y concentración de catalizador para reducir al máximo la saponificación.

Para el mecanismo de reacción bajo un catalizador básico, el primer paso (1) es la reacción entre el catalizador y el alcohol, para producir un alcóxido y el catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido sobre el grupo carbonilo del triglicérido genera un tetraedro como intermedio (2), del que se genera una molécula de éster de ácido graso y el correspondiente anión del diglicérido (3). El último paso es la desprotonación del catalizador regenerándose y reaccionando con otra molécula de alcohol y comenzando el ciclo. Los di- y monoglicéridos son convertidos en una mezcla

de ésteres de ácido grasos y glicerina por el mismo mecanismo descrito [Schuchardt et al, 1998].

En la figura 2.5 se muestra el mecanismo de la reacción de transesterificación bajo la acción de un catalizador básico [Schuchardt et al, 1998].

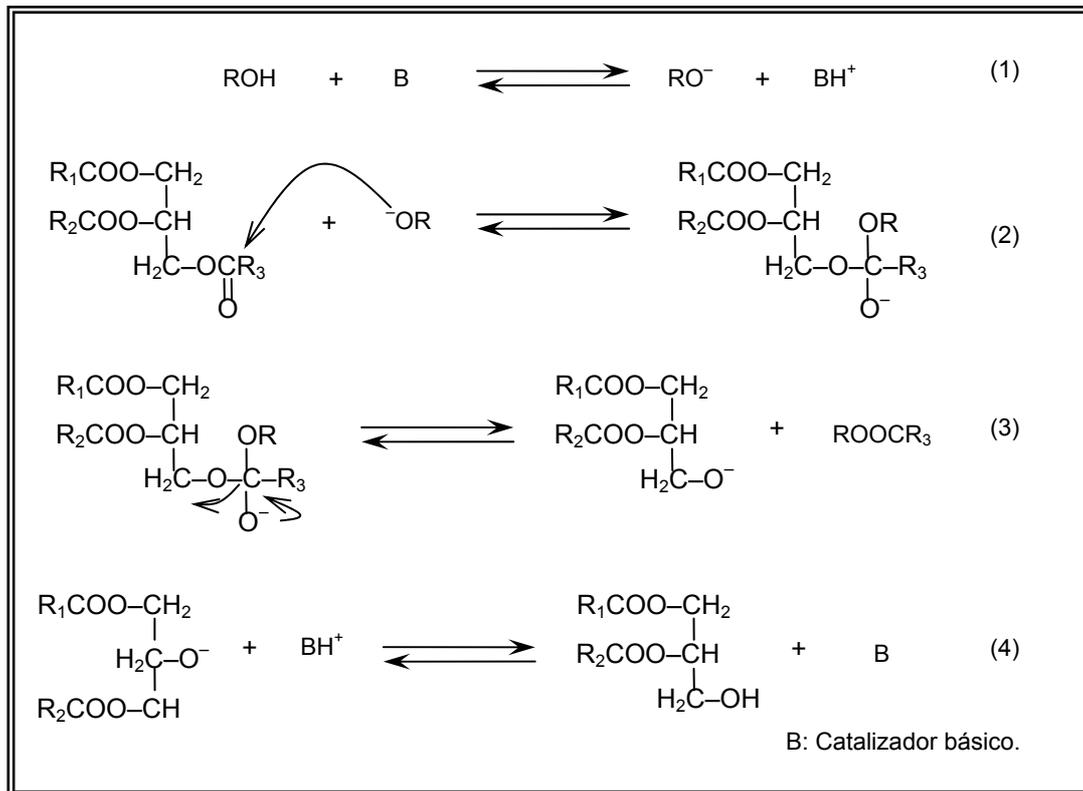


Figura 2.6-. Mecanismo de reacción para la transesterificación bajo la acción de un catalizador básico.

Por otro lado, los catalizadores heterogéneos pueden incluir enzimas [Mittelbach, 1990, Nelson et al, 1996], resinas de intercambio iónico [Peterson y Scarah, 1984], guanadinas alquílicas soportadas [Sercheli et al, 1999] y óxidos metálicos [Peterson y Scarah, 1984 y Gryglewicz, 1999]. Existe un interés creciente en el desarrollo de los catalizadores heterogéneos para la síntesis de ésteres metílicos, ya que su utilización simplifica las etapas de separación y purificación del producto. Además, los catalizadores heterogéneos, como los homogéneos ácidos, no producen jabones por neutralización de los ácidos grasos libres. Sin embargo, estos catalizadores requieren condiciones extremas de operación y tiempos de reacción muy elevados. Además, las conversiones obtenidas son muy bajas.

2.2-. MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS.

Las materias primas necesarias para la producción de ésteres metílicos son alcoholes y aceites vegetales.

En cuanto a los alcoholes, éstos suelen ser ligeros entre los que se puede encontrar el etanol, butanol, 2-propanol y donde destaca el metanol. Como alternativa, cabe destacar el bioetanol obtenido por fermentación de biomasa.

La utilización de metanol puede estar debida a dos factores. Al bajo tamaño de la molécula de metanol con respecto al butanol, lo que puede facilitar el ataque simultáneo del metanol sobre la molécula de triglicérido. También debido a la polaridad del anión metóxido que es mayor que la del anión butóxido y favorece la reacción de transesterificación [Freedman et al., 1986].

Con respecto al aceite, puede tener varias procedencias y cuya diferencia radica en la composición de la molécula de triglicérido, es decir, el tipo de ácido carboxílico unido al esqueleto carbonado del glicérido y en la cantidad de ácidos grasos libres. Sin embargo, se puede hacer una clasificación en función de la procedencia como se muestra en la tabla 2.1 [Vicente Crespo et al., 1998].

Tabla 2.1.- Aceites vegetales como materia prima para la producción de ésteres metílicos.

ACEITES VEGETALES CONVENCIONALES
Aceite de Girasol
Aceite de Colza
Aceite de Soja
Aceite de Coco
Aceite de Palma
ACEITES VEGETALES ALTERNATIVOS
Aceite de <i>Brassica carinata</i>
Aceite de <i>Cynara cardunculus</i>
Aceite de <i>Camelina sativa</i>
Aceite de <i>Crambe abyssinica</i>
ACEITES MODIFICADOS GENÉTICAMENTE
Aceite de Girasol de Alto Oleico
GRASAS ANIMALES
Sebo
ACEITES DE FRITURA USADOS

Las materias primas convencionales son los excedentes de producción de aceites de semillas oleaginosas (girasol, colza, soja, y coco) y de frutos oleaginosos (palma). El principal problema de estos aceites vegetales es su elevado coste.

Los aceites alternativos son aceites como, por ejemplo, el obtenido a partir de *Brassica carinata* que es una semilla oleaginosa, de la familia de la colza, que se cultiva en Andalucía para su utilización en la producción del biodiesel ya que tiene alto contenido en ácido erúxico y, por lo tanto, no se puede utilizar en alimentación.

Además de los aceites vegetales, las grasas animales, y más concretamente el sebo de vaca, pueden utilizarse como materia prima para la transesterificación. El sebo tiene diferentes grados de calidad respecto a su utilización en la alimentación, siendo los de peor calidad los más adecuados, desde un punto de vista económico, para la producción de biodiesel.

Otra alternativa, real y barata, es la utilización de aceites usados en restaurantes y lugares públicos, como hospitales, colegios etc.

2.3.- APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.

A continuación se resumen las principales aplicaciones del producto principal (ésteres metílicos de ácidos grasos) y del subproducto (glicerina).

2.3.1.- ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS.

Los ésteres metílicos de ácidos grasos tienen varios usos como materia prima para la producción de diferentes productos químicos y un uso directo como fuente de energía. En la figura 2.7 se muestran las principales aplicaciones de los ésteres metílicos de ácidos grasos [Schuchardt et al, 1998].

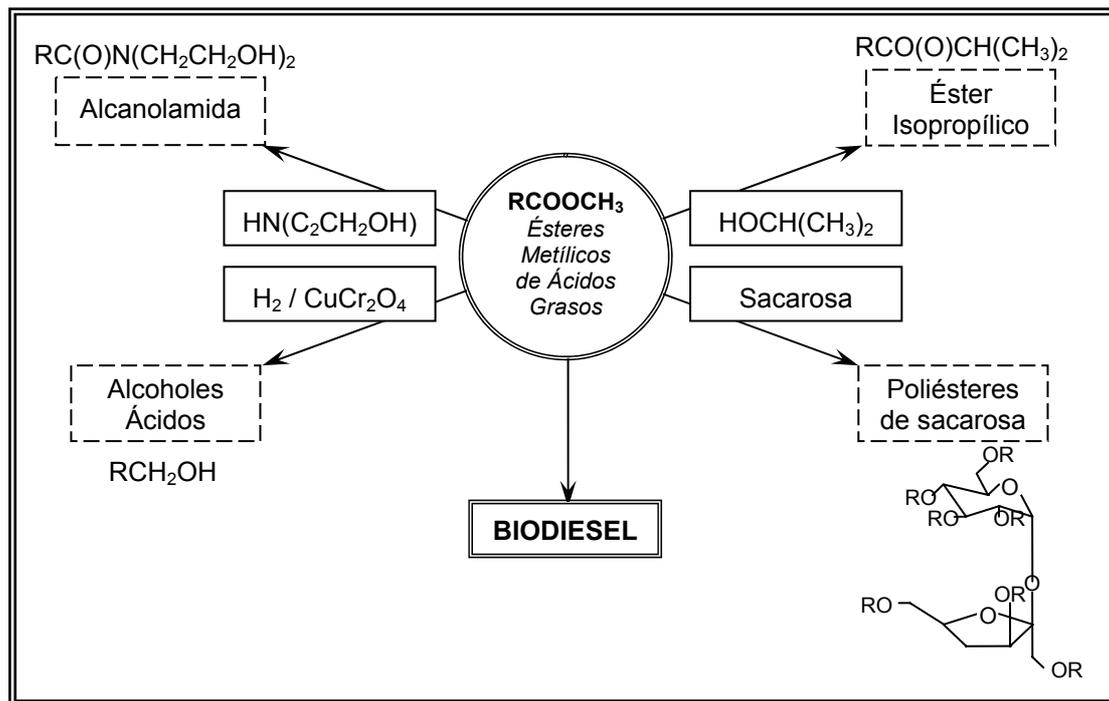


Figura 2.7-. Principales aplicaciones de los ésteres metílicos de ácidos grasos.

Las principales aplicaciones de los ésteres metílicos como materia prima son las siguientes [Schuchardt et al, 1998]:

- Alcanolamidas: tienen aplicación directa como agentes plastificantes y espesantes y cuya producción consume la mayor parte de los ésteres metílicos producidos en el mundo.
- Alcoholes ácidos: se utilizan en la industria farmacéutica como aditivos en cosmética, y en la fabricación de lubricantes y agentes plastificantes, en función de la longitud de la cadena carbonada.
- Ésteres isopropílicos: también se utilizan como agentes plastificantes.
- Poliésteres de sacarosa: se trata de carbohidratos de ésteres metílicos de ácidos grasos aplicados en la producción de aceites comestibles no calóricos.

Sin embargo, la aplicación más significativa, hoy en día, es su utilización directa como combustible diesel (biodiesel). Según las normas A.S.T.M., la definición de biodiesel es la siguiente [Zhang et al., 2003]:

- Biodiesel: Ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales.

En la tabla 2.2 se muestra una serie de ventajas que presenta el biodiesel frente al diesel tradicional de origen fósil [Vicente Crespo et al., 2001].

Tabla 2.2.- Ventajas del biodiesel.

BIODIESEL
Alternativa a los combustibles derivados del petróleo.
Energía renovable.
Reducción de la importación de crudos.
Combustible no tóxico y biodegradable.
Reducción de las emisiones contaminantes.
Disminución del efecto invernadero.
Niveles de ingresos y empleo en el medio rural.
Utilización de los excedentes de producción agrícola.
Utilización de residuos orgánicos.

2.3.2.- GLICERINA.

En la tabla 2.3 se muestran las principales aplicaciones de la glicerina [www.pgchemicals.com].

Tabla 2.3.- Principales aplicaciones de la glicerina.

GLICERINA	
MEDICAMENTOS	Preparaciones médicas y farmacéuticas mejorando la suavidad, proporcionando lubricación y actuando como humectante. Supositorios, jarabes para la tos, elixires y expectorantes.
CUIDADO PERSONAL	Humectante, disolvente y lubricante en los productos de cuidado personal. Pasta dentífrica, enjuagues, productos para la piel, productos para el pelo y jabones.
COMIDAS Y BEBIDAS	Humectante, disolvente, dulcificante y conservante en dulces, pasteles y cubiertas para quesos. En la producción de mono- y diglicéridos para su uso como emulsores. En la producción de ésteres de poliglicerol para mantecas y margarinas. Como relleno en comidas bajas en grasas (i.e., galletas).
POLIOLES	La mayor materia prima en la producción de polioles para espumas flexibles y en menor medida para las espumas de poliuretano rígidas.
RESINAS ALQUÍDICAS CELOFANES	Recubrimientos y pinturas. Agente suavizante y plastificante para proporcionar flexibilidad y dureza.
EXPLOSIVOS	En la producción de TNT (trinitroglicerina).
OTROS	En la producción de papel como plastificante, humectante y lubricante. Humectante en la comida para mascotas. Suavizador en detergentes como alternativa a compuestos de amonio.

OBJETIVOS

Actualmente, existe un gran interés por la producción de ésteres de ácidos grasos mediante transesterificación de aceites vegetales con alcohol principalmente como alternativa al diesel de origen fósil. Dicho interés reside en la materia prima, procedente de la biomasa, ya que se trata de una fuente de energía renovable y está en consistencia con el desarrollo sostenible. Debido a esto, el objetivo fundamental que se persigue en el presente trabajo es el estudio de la reacción de transesterificación, más concretamente, la transesterificación de aceite de girasol refinado con metanol.

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

- Estudio de la influencia del tiempo de reacción, es decir, el estudio de la evolución de los ésteres metílicos de ácidos grasos, de los triglicéridos, de los diglicéridos y de los monoglicéridos implicados en la reacción de transesterificación para fijar el tiempo mínimo de reacción.
- Estudio de la influencia de las etapas de separación y purificación de la fase éster sobre la pureza y rendimiento de dicha fase para fijar la secuencia de etapas al finalizar la reacción.
- Optimización del proceso (reacción y etapas de separación y purificación) mediante el diseño factorial de experimentos y superficies de respuesta para determinar las condiciones óptimas de operación. La optimización comprende el estudio de la influencia de la concentración de catalizador y la temperatura sobre la pureza y el rendimiento de la fase éster.
- Estudio de la transesterificación de aceite de fritura usado procedente de diversos restaurantes de la localidad de Móstoles ya que se trata de la utilización de residuos orgánicos y para comprobar que es una alternativa a los aceites convencionales cuyo inconveniente es el coste de producción.

METODOLOGÍA

El presente apartado comprende la descripción de la instalación experimental, los materiales empleados, los métodos de análisis aplicados y el desarrollo experimental.

4.1.- INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.

En este apartado se describen las instalaciones utilizadas para llevar a cabo el presente trabajo. A su vez, se pueden clasificar en el sistema de reacción y el sistema de separación y purificación.

4.1.1.- SISTEMA DE REACCIÓN.

En la figura 4.1 se muestra la instalación experimental en la que tiene lugar la reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol.

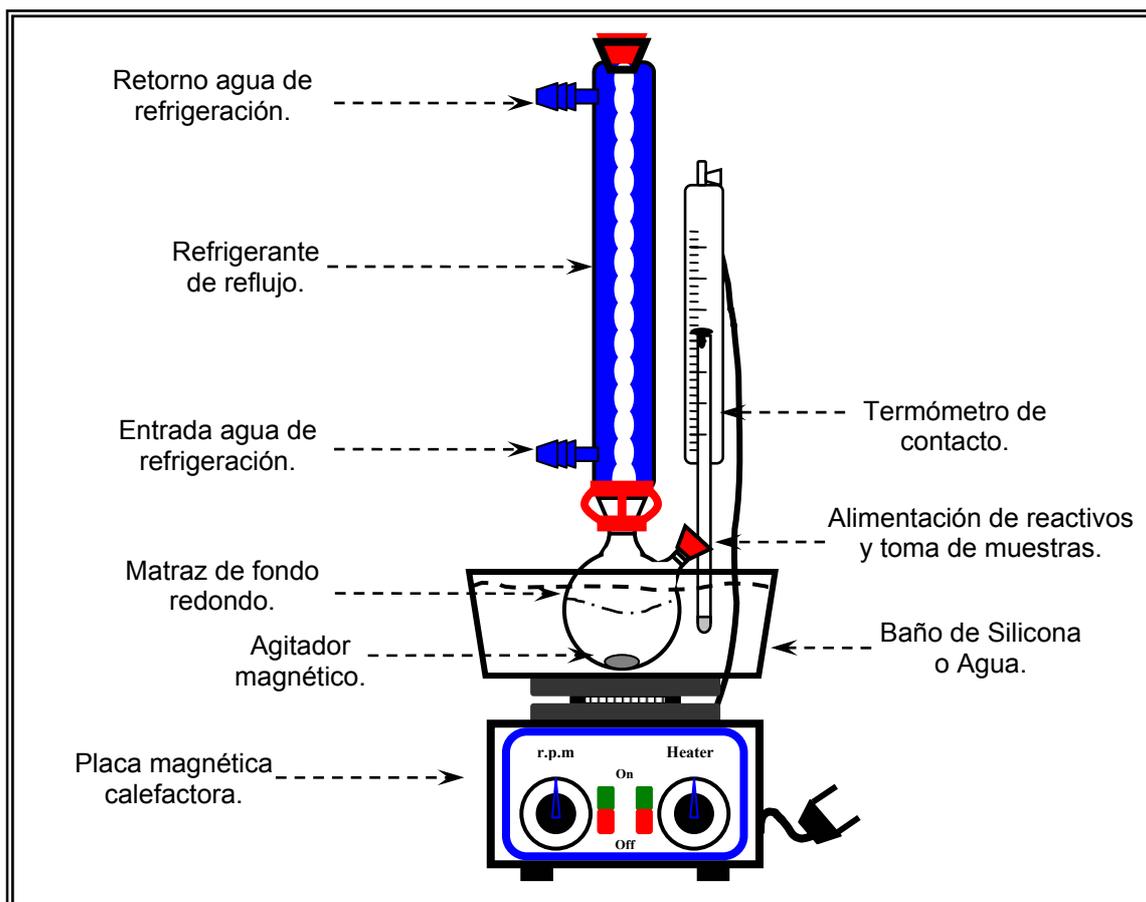


Figura 4.1.- Instalación experimental. Sistema de reacción.

La instalación experimental mostrada en la figura 4.1 consta de un reactor discontinuo agitado cuya capacidad es de 250 ml. En la parte superior del reactor se encuentran dos bocas de cristal esmerilado cuyas funciones son las siguientes:

- La primera de ellas se utiliza para cargar el aceite y acoplar el refrigerante de reflujo para evitar pérdidas de metanol por evaporación.
- La segunda boca se utiliza para la adición del catalizador diluido en metanol y para la toma de muestras cuando sea necesario.

En el interior del reactor se coloca un agitador magnético. El reactor está sumergido en un baño de silicona o agua sobre una placa magnética calefactora, que proporciona la agitación y calefacción necesaria para poder desarrollar la reacción a la velocidad de agitación y temperatura deseada por medio de un termómetro de contacto que actúa de indicador y controlador.

En el experimento en el que se estudió la evolución de los compuestos que intervienen en la reacción frente al tiempo, se incluyó un sistema de toma de muestras a la instalación experimental de la figura 4.1. El sistema de muestreo consta de una jeringuilla acoplada en la boca lateral del reactor.

4.1.2.- SISTEMA DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN.

Para llevar a cabo las distintas etapas de separación de productos y purificación de ésteres metílicos se dispone de un embudo de decantación de 250 ml y de la instalación de reacción, representada en la figura 4.1 en la que se sustituye el refrigerante de reflujo por un refrigerante recto, al que se le ha de acoplar un colector para la recuperación del metanol cuando sea oportuno.

4.2.- MATERIALES EMPLEADOS.

Los materiales empleados en la elaboración del presente trabajo pueden clasificarse en tres grupos diferenciados: los reactivos para la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos, el catalizador utilizado en dicha síntesis, y por último, otros compuestos generales utilizados en la experimentación.

4.2.1-. REACTIVOS.

Los reactivos necesarios en la síntesis de ésteres metílicos son aceites vegetales y metanol.

En la tabla 4.1 se pueden apreciar las características de los reactivos empleados. Como puede observarse, se emplea un aceite de girasol refinado y tres aceites de fritura usados, procedentes de distintos restaurantes.

Tabla 4.1-. *Reactivos: características.*

REACTIVO	Grado de Acidez.		Índice de Acidez.	Proveedor.
Aceite Refinado de Girasol	0,09		0,18	CARREFOUR.
Aceite de Fritura A	0,28		0,56	Cafetería EDUARDO'S Churrería.
Aceite de Fritura B	0,93		1,83	Bar Restaurante ORIA.
Aceite de Fritura C	1,00		1,97	Cafetería E.S.C.E.T.
REACTIVO.	PM (g/mol)	ρ (g/ml)	T _{eb} (°C)	Proveedor.
Metanol	32.04	0.791	64.5	SCHARLAU

4.2.2-. CATALIZADOR.

Los distintos experimentos se llevaron a cabo utilizando un catalizador básico, como es el hidróxido de potasio, cuyas características se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2-. *Catalizador: características.*

CATALIZADOR	PM (g/mol)	Riqueza (%).	Proveedor.
KOH	56.11	90	SCHARLAU

4.2.3-. OTROS COMPUESTOS.

En la elaboración del presente trabajo se han utilizado otros compuestos. En el análisis por cromatografía de capa fina se ha utilizado hexano (Scharlau), éter dietílico (Scharlau), ácido acético glacial (Sigma) y yodo sólido (Scharlau).

Para parar la reacción en la toma de muestras, se utiliza una disolución de ácido clorhídrico (pureza 35 %, Scharlau).

Para la determinación del índice de acidez, se utiliza una solución etanólica de hidróxido de potasio (Scharlau), como reactivo valorante, previamente estandarizada

con hidrogeno aftalato de potasio (Aldrich) como patrón primario y fenolftaleina (Scharlau) como indicador.

4.3-. MÉTODOS DE ANÁLISIS.

Los métodos analíticos empleados en el presente trabajo de investigación son:

- Cromatografía de Capa Fina.
- Determinación del índice de acidez y grado de acidez de aceites y grasas.

4.3.1-. ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA.

El análisis por cromatografía de capa fina es el método analítico empleado para analizar las muestras de ésteres metílicos de ácidos grasos. Mediante esta técnica de análisis se puede determinar la concentración de ésteres metílicos de ácidos grasos, triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos.

Las placas cromatográficas son de aluminio cubiertas de gel de sílice cuyas dimensiones son 20x20 cm (Scharlau) de las cuales se han realizado recortes de 10x5 cm, tamaño suficiente como para poder analizar las muestras de ésteres metílicos.

En la tabla 4.3 se muestran las condiciones de operación de los análisis por cromatografía de capa fina realizados en las muestras de ésteres metílicos de ácidos grasos (EM).

Tabla 4.3-. *Condiciones de operación de los análisis de capa fina.*

CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA	
Fase Móvil	100 ml Hexano (85 %) y Éter Dietílico (15 %) 1 ml Ácido Acético Glacial
Muestras	5 µl (5 % v/v en hexano)
Revelado	Yodo Sólido.
Duración Análisis + Revelado	20 min.

Como se ha mencionado con anterioridad, los análisis de cromatografía de capa fina permitieron la identificación de algunos de los compuestos que intervinieron en la transesterificación de aceites. Estos compuestos se representan en la tabla 4.4, junto con la nomenclatura utilizada en los cromatogramas de capa fina que se verán a continuación.

Tabla 4.4. Compuestos identificados por cromatografía.

COMPUESTO IDENTIFICADO	MANCHA CROMATOGRÁFICA
Éster Metílico (EM)	A
Triglicérido (TG)	B
Ácido Graso (AG)	C
Diglicérido (DG)	D
Monoglicérido (MG)	E

En la figura 4.2 se muestra un cromatograma de capa fina correspondiente al análisis de las siguientes muestras:

- **Muestra 0:** Análisis de aceite usado antes de la reacción. Se identifican triglicéridos (B), monoglicéridos (E), diglicéridos (D) y ácidos grasos libres (C).
- **Muestra 1:** Análisis de una mezcla de ésteres metílicos (A) y ácidos grasos (C).
- **Muestra 2:** Análisis del aceite de girasol, antes de la reacción. Se identifican triglicéridos (B), no observándose ácidos grasos libres ni mono- ni diglicéridos.
- **Muestra 3:** Análisis de la fase de ésteres metílicos purificada. En este análisis únicamente se identificaron los ésteres metílicos (A).

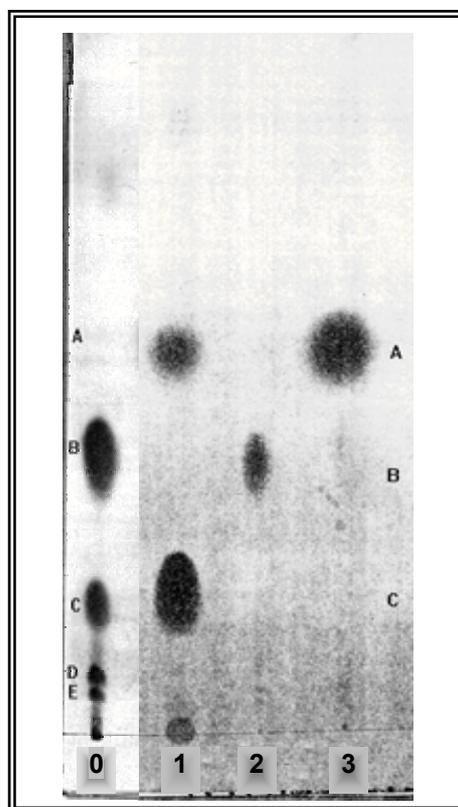


Figura 4.2.-. Cromatograma.

4.3.2-. ÍNDICE DE ACIDEZ Y GRADO DE ACIDEZ.

Para llevar a cabo la determinación del índice de acidez o grado de acidez de los aceites vegetales empleados, se utiliza el método descrito en la norma ISO 660-1983 y cuyas definiciones son las siguientes:

- Índice de acidez: miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de muestra.
- Grado de acidez: porcentaje en peso de ácidos grasos libres.

4.4-. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

A continuación se describen los procedimientos adoptados para llevar a cabo el estudio de la transesterificación de aceite vegetal. Los puntos en los que se divide este apartado son:

- Reacción de transesterificación.
- Etapas de separación y purificación.

4.4.1-. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Una vez que se haya montado la instalación experimental, según se describió en el apartado 4.1.1, se llevó a cabo el siguiente procedimiento experimental de reacción:

- Se cargó el aceite en el reactor.
- Se fijó la temperatura de reacción en el termómetro de contacto.
- Se preparó la disolución del catalizador en metanol.
- Alcanzada la temperatura de reacción se conectó el refrigerante de reflujo.
- Se puso en marcha el sistema de agitación.
- Se añadió, al reactor, la disolución de catalizador en metanol. Este será el inicio de cada experimento, es decir, tiempo cero.
- Se dejó transcurrir el tiempo de reacción.

En el experimento en el que se estudió la evolución de los compuestos que intervienen en la reacción frente al tiempo, el procedimiento es el descrito. Sin embargo, se tomaron muestras de aproximadamente un mililitro a intervalos de tiempo definidos. Las muestras tomadas se añadieron en viales que contienen un mililitro de agua con la cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico que permita parar la reacción más un 10 % de exceso.

4.4.2.- ETAPAS DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN.

Las operaciones básicas consideradas para llevar a cabo la separación de los productos de reacción y la purificación de los ésteres metílicos son las siguientes:

- Decantación.
- Destilación simple.
- Lavados con agua.
- Evaporación.

En la figura 4.3 se muestran los diagramas de bloques de las tres secuencias de etapas de separación y purificación aplicadas en los experimentos previos para el estudio de su influencia sobre la pureza y el rendimiento de los ésteres metílicos. Se destaca la primera secuencia (a) ya que ha sido la aplicada en los experimentos correspondientes a la optimización del proceso y a la transesterificación de aceite de fritura usado.

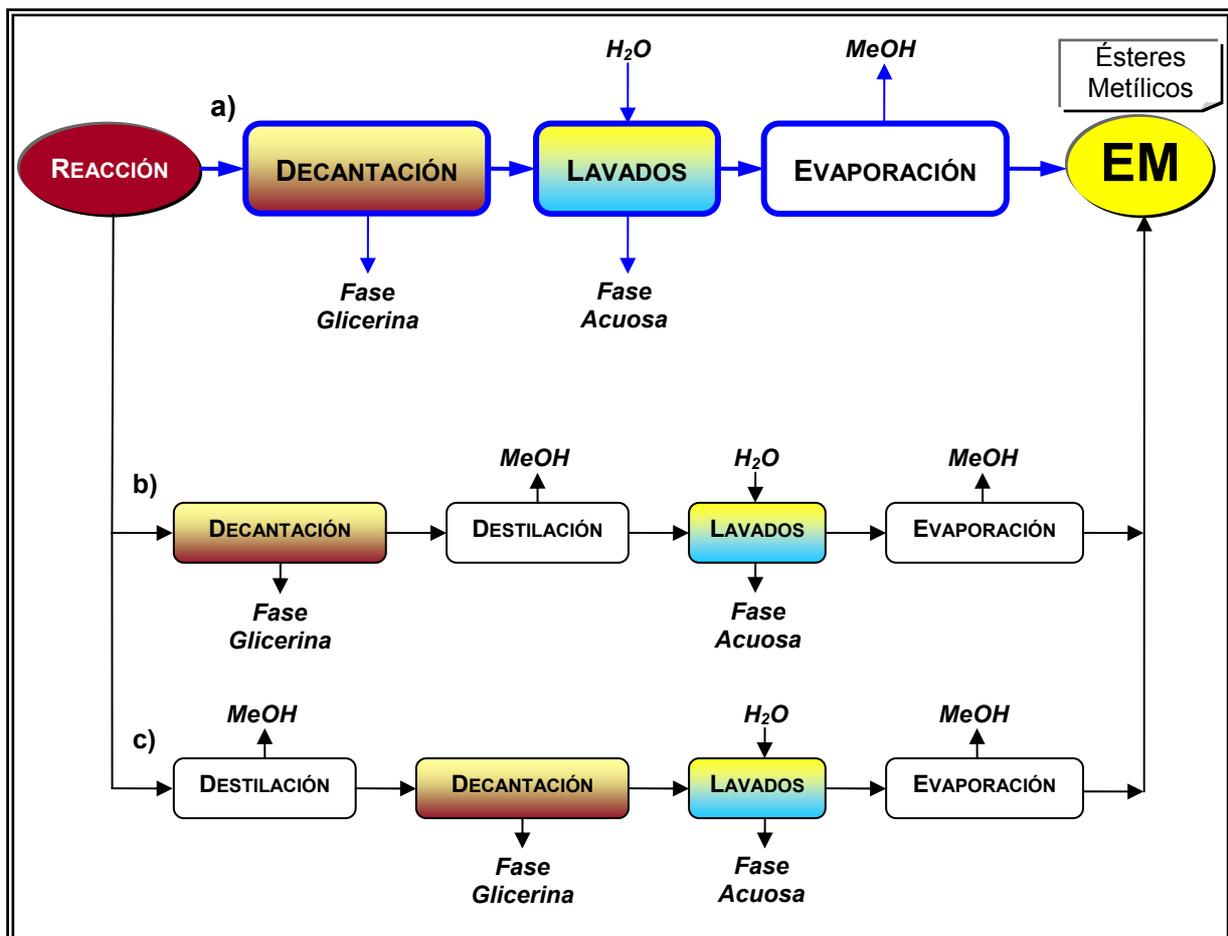


Figura 4.3.- Secuencias de etapas de separación y purificación.

Para la primera secuencia de etapas de separación y purificación (a) y una vez finalizada la reacción se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- Se trasvasó el medio de reacción a un embudo de decantación para separar la fase éster de la fase glicerina. La decantación se mantuvo durante dos horas.
- Se agitó circunferencialmente el embudo y se dejó decantar la fase glicerina retenida en las paredes durante veinte minutos.
- Tras la separación de la glicerina, por la parte inferior del embudo, se llevó a cabo el lavado de los ésteres metílicos de ácidos grasos con agua ya que al ser un disolvente polar arrastra el metanol y el catalizador disueltos en la fase orgánica.
 - Se llevaron a cabo dos lavados con 50 ml de agua desionizada cada uno, agitando de forma suave para evitar la emulsión del medio. Se dejó un tiempo de decantación de una hora.
 - Transcurrido dicho tiempo, se separó la mayor cantidad de fase acuosa posible, separándose dicha fase por la parte inferior del embudo.
 - Se agitó circunferencialmente el embudo y se dejó decantar el agua retenida en las paredes durante veinte minutos.
 - Se eliminó el resto de agua decantada.
- Tras los lavados con agua, se trasvasaron los ésteres metílicos del embudo a un vaso de precipitados para llevar a cabo la última etapa de purificación (evaporación).
- En la campana extractora, se conectó la placa magnética calefactora con el termómetro de contacto a 110 °C para evaporar el agua y el metanol no eliminados en las etapas de lavado con agua.
- Se realizaron varias pesadas de los ésteres metílicos hasta que se consiguió mantener en un valor constante.

Para la segunda secuencia (b) y finalizada la reacción se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- Se decantó la glicerina según se ha explicado.
- Tras la separación de la glicerina, se trasvasó la fase éster del embudo de decantación a un matraz de fondo redondo para llevar a cabo la destilación del metanol siguiendo los siguientes pasos:
 - Se fijó la temperatura de destilación en el termómetro de contacto.
 - Se puso en marcha el sistema de agitación.

- Se conectó el refrigerante recto.
- Se dejó transcurrir el tiempo necesario para la destilación.
- Se pesó la cantidad de metanol recuperada.
- Finalizada la destilación del metanol, se llevó a cabo los lavados con agua de la fase éster.
- Tras los lavados con agua se llevó a cabo la evaporación del metanol y del agua no eliminado en etapas anteriores según lo explicado con anterioridad.

Para la tercera secuencia (c) y una vez finalizada la reacción se destiló el metanol del medio de reacción para seguir con el procedimiento descrito para la primera secuencia (a).

*PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE
RESULTADOS*

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en la elaboración del presente trabajo de investigación. Estos incluyen una serie de experimentos previos, la optimización del proceso y el estudio de la reacción utilizando aceite de fritura usado.

5.1.- EXPERIMENTOS PREVIOS

Se trata de una serie de experimentos cuyo objetivo es fijar el tiempo de reacción y las etapas de separación y purificación para realizar los experimentos correspondientes a la optimización del proceso y a la transesterificación de aceite de fritura usado.

5.1.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN.

El objetivo fundamental de este apartado es determinar el tiempo mínimo en que se obtiene conversión total hacia ésteres metílicos de ácidos grasos.

Para obtener el tiempo de reacción se procede experimentalmente según el apartado 4.4.1.

En la tabla 5.1 se muestran las condiciones de operación adoptadas para la consecución del experimento.

Tabla 5.1.- *Condiciones de operación.*

CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Tiempo Total (h)	2
Temperatura (°C)	25
Agitación (rpm)	700
[KOH] (% p)	1,5
MeOH/TG (mol)	6

En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos para la conversión de triglicéridos, X_{TG} (%) y la concentración de las distintas especies en la fase éster, donde se tienen triglicéridos (TG), di- y monoglicéridos (DG + MG) y ésteres metílicos (EM).

Tabla 5.2-. Resultados. Tiempo de Reacción.

Muestra	t (min.)	X _{TG} (%)	TG (% p)	DG+MG (% p)	EM (% p)
0	0	0,00	95,33	4,67	0,00
1	1	64,36	15,00	3,75	81,25
2	2	61,90	16,16	5,05	78,79
3	3	67,36	13,55	2,58	83,87
4	4	65,28	14,94	0,77	84,29
5	5	64,00	15,58	1,30	83,12
6	10	70,00	12,20	2,44	85,37
7	15	72,73	10,97	1,25	87,77
8	30	75,68	9,58	0,96	89,46
9	60	86,21	5,03	0,63	94,34
10	90	100,00	0,00	0,00	100,00
11	120	100,00	0,00	0,00	100,00

En las figuras 5.1 y 5.2 se puede apreciar la evolución de la conversión, expresada en tanto por ciento, de los triglicéridos a ésteres metílicos de ácidos grasos y la evolución de los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos conjuntamente y ésteres metílicos de ácidos grasos, respectivamente.

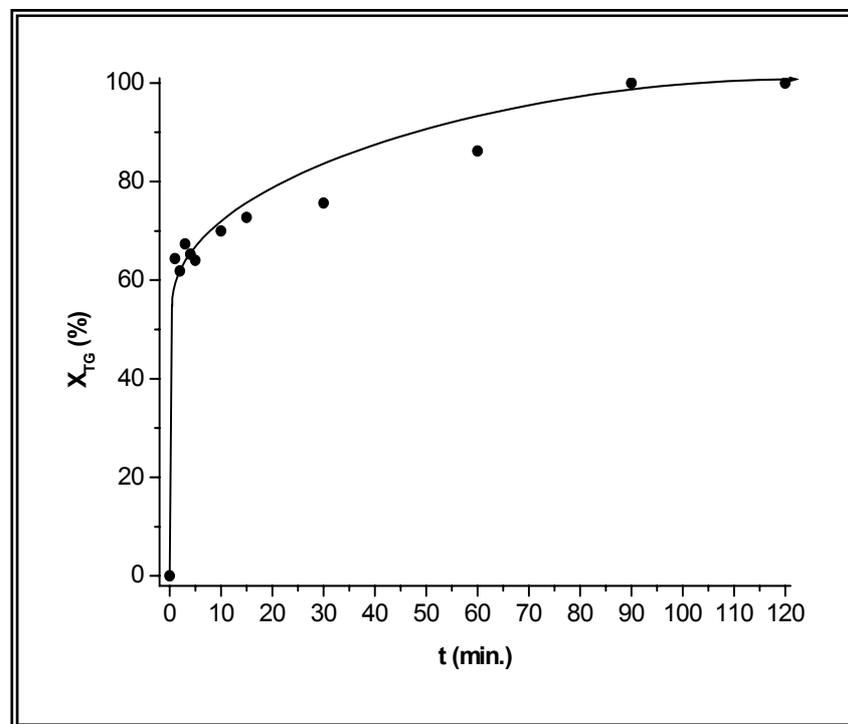


Figura 5.1-. Conversión de triglicéridos a ésteres metílicos de ácidos grasos frente al tiempo.

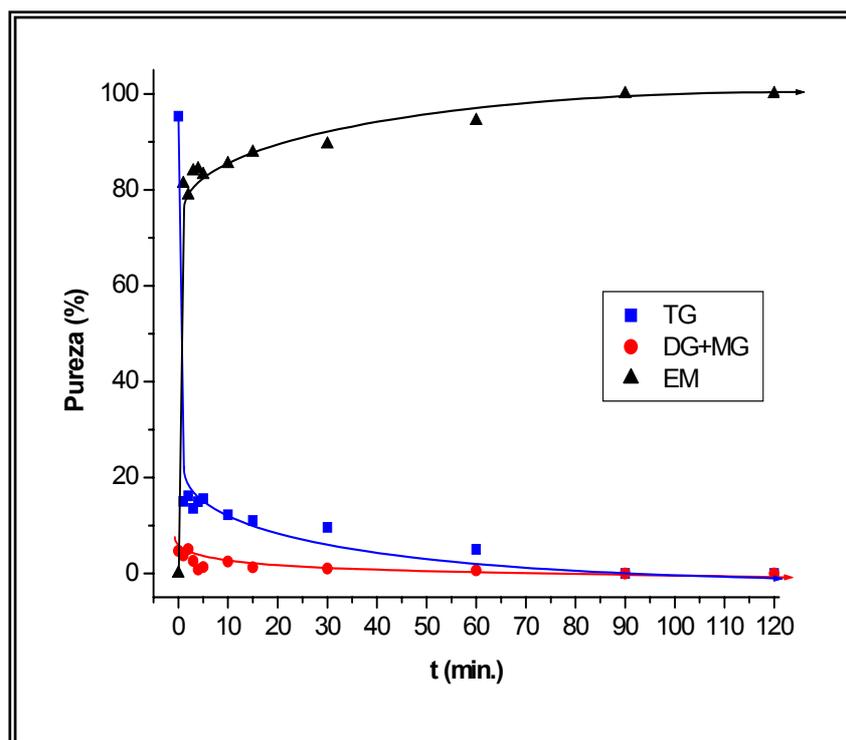


Figura 5.2-. Evolución de la Reacción. Porcentaje, en peso, de triglicéridos (TG), diglicéridos y monoglicéridos (DG+MG) y ésteres metílicos de ácidos grasos (EM) frente al tiempo.

A la vista de las figuras 5.1 y 5.2, correspondientes a las representaciones gráficas de los resultados de la tabla 5.2, se puede decir que el tiempo mínimo para obtener una pureza del 100 % corresponde con 90 minutos. Por lo tanto, el tiempo de reacción considerado en los siguientes experimentos es de 90 minutos.

5.1.2-. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN.

El objetivo fundamental de este apartado es la determinación de la secuencia óptima de las etapas de separación y purificación de los ésteres metílicos de ácidos grasos para obtener el mayor rendimiento y la mayor pureza posibles.

Para poder alcanzar el objetivo de este apartado, se han llevado a cabo tres experimentos en los que se ha mantenido constantes las condiciones de operación y se ha variado la secuencia de etapas de separación y purificación, según se describió en el desarrollo experimental (apartado 4.4.2).

En la tabla 5.3 se muestran las condiciones de operación y las distintas secuencias aplicadas para las etapas de separación y purificación de los ésteres metílicos de ácidos grasos.

Tabla 5.3-. Condiciones de operación y secuencia de etapas de separación y purificación de ésteres metílicos de ácidos grasos.

Experimento	Exp-1	Exp-2	Exp-3
Tiempo (h)	1,5		
Temperatura (°C)	25		
Agitación (rpm)	700		
[KOH] (% p)	1,5		
MeOH/TG (mol)	6		
Secuencia de Etapas de Separación y Purificación tras Reacción	Decantación	Decantación	Destilación
	Lavados	Destilación	Decantación
	Evaporación	Lavados	Lavados
		Evaporación	Evaporación
	<i>Figura 4.3. a)</i>	<i>Figura 4.3. b)</i>	<i>Figura 4.3. c)</i>

En la tabla 5.4 se presentan los resultados obtenidos para cada experimento. Dichos resultados son los gramos obtenidos de la fase éster, EM (g), de la fase glicerina, G (g); de metanol recuperado de la fase éster, MeOH en EM (g), de la fase glicerina, MeOH en G (g), de la fase acuosa, MeOH en H₂O, del medio de reacción, MeOH en M_R y la suma del metanol recuperado, MeOH Total (g). También se muestran los rendimientos, en tanto por ciento en peso, de la recuperación de metanol y de la fase éster, MeOH recuperado (% p/p) y η (% p/p) respectivamente. Por último se muestra la pureza de los ésteres metílicos, EM (% p/p), y el contenido en triglicéridos, TG (% p/p), y en di- y monoglicéridos conjuntamente, DG+MG (% p/p).

Tabla 5.4-. Resultados. Etapas de Separación.

Experimento	Exp-1	Exp-2	Exp-3
EM (g)	88,6	86,9	37,1
G (g)	10,0	9,2	45
MeOH en EM (g)	-	1,7	-
MeOH en G (g)	2,6	3,8	-
MeOH en H ₂ O (g)	4,6	-	-
MeOH en M _R (g)	-	-	7,6
MeOH Total (g)	7,2	5,5	7,6
MeOH recuperado (% p/p)	72,82	55,63	76,86
η (% p/p) EM	96,62	94,77	40,46
EM (% p/p)	99,27	99,22	99,21
DG + MG (% p/p)	0,73	0,78	0,79
TG (% p/p)	0	0	0

Como se puede apreciar, la secuencia de etapas no tiene influencia sobre la pureza de los ésteres metílicos, EM (% p/p), alcanzándose purezas cercanas al 100 % en los tres experimentos. Sin embargo, sí afecta al rendimiento de la fase éster y a la cantidad de metanol recuperado.

En el primer experimento se obtiene el mayor rendimiento de reacción (96,62 %) y una elevada recuperación de metanol (72,82 %), algo menor que para el tercer experimento, sin embargo, el número de etapas, en este primer experimento, es menor que para el resto de experimentos.

En el segundo experimento se obtiene un rendimiento de reacción un poco menor que para el primer experimento debido a que en la destilación de metanol de la fase éster se forman jabones por saponificación ya que se trabaja a elevadas temperaturas y se tiene hidróxido de potasio diluido en el metanol. La formación de los jabones y la agitación dificultan la recuperación del metanol de la fase éster debido a la formación de espumas. Por esta razón se tiene un rendimiento tan bajo en la recuperación de metanol.

En el tercer experimento se obtiene el menor rendimiento de reacción (40,46 %) ya que la cantidad de jabones formada durante la destilación del metanol del medio de reacción es muy elevada, además, la formación de estos jabones dificultan, en gran medida, la separación de la fase glicerina de la fase éster.

Debido a estas razones, se considera como óptima la secuencia de etapas de separación y purificación propuestas en el primer experimento.

5.2.- ESTUDIO DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO.

El objetivo de este apartado es la optimización de la síntesis de ésteres metílicos, obtenidos a partir de aceite de girasol refinado, en reactores discontinuos. La optimización se dirige a la obtención de ésteres metílicos de aceite de girasol de máxima pureza y rendimiento.

Para ello, se ha empleado la metodología del diseño factorial de experimentos y superficies de respuesta (Apéndice 8.1). Según esta metodología, los pasos a seguir son los siguientes:

- Elección de las respuestas a medir.
- Elección de las variables objeto de estudio.

- Elección el intervalo de valores para dichas variables.
- Planificación de experimentos.
- Realización de experimentos y recogida de datos.
- Realización de un ajuste a un modelo de primer orden.
- Realización de pruebas de significación y cálculo de desviaciones entre el modelo ajustado y los resultados experimentales.
- Ajuste a modelos de orden superior a uno (cuando el ajuste a un modelo de primer orden no describa el proceso adecuadamente).
- Análisis de los resultados obtenidos y construcción de las superficies de respuesta (si procede).

5.2.1-. ELECCIÓN DE LAS VARIABLES A MEDIR: RESPUESTAS.

Las respuestas elegidas son las siguientes:

- *Pureza* de la fase éster medida como la concentración de ésteres metílicos expresada como tanto por ciento en peso de éster (EM).
- *Rendimiento* de la fase éster (η), en tanto por ciento en peso, a la hora y media de reacción.

5.2.2-. ELECCIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN: FACTORES.

Las variables elegidas para este proceso son las siguientes:

- Temperatura.
- Concentración inicial de catalizador.

La velocidad de agitación se ha mantenido constante en todos y cada uno de los experimentos realizados, de forma que esta fuese elevada (700 r.p.m.) como para que no tengan lugar las posibles limitaciones de transferencia de materia en el medio de reacción, con lo que eliminamos los efectos de difusión, y la única etapa controlante es la reacción química.

Así mismo, se han llevado a cabo los experimentos a presión atmosférica, durante una hora y media y con una relación molar metanol/aceite del doble de la estequiométrica, es decir, de 6 para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos [Freedman et al., 1984].

5.2.3-. ELECCIÓN DE LOS INTERVALOS DE OPERACIÓN PARA CADA UNA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN: NIVELES.

Según las variables que influyen en el proceso (temperatura y concentración inicial de catalizador), se han elegido los intervalos de operación más convenientes, en función de la permisividad del equipo y los reactivos empleados, así como de experimentos y experiencias previas de los directores del proyecto. Los intervalos de operación propuestos son los que se muestran a continuación.

- . Temperatura.

Las especificaciones de los reactivos empleados imponen las condiciones límite de operación para la temperatura de reacción. El límite superior se ha fijado en 65 °C ya que se trata de la temperatura de ebullición del metanol. El límite inferior se ha fijado en 25 °C (temperatura ambiente).

- . Concentración inicial de catalizador.

Se trata de la concentración inicial de catalizador en tanto por ciento en peso respecto a la cantidad de aceite empleada en los experimentos. En los datos bibliográficos no existe un óptimo en cuanto a concentración de catalizador se refiere, sin embargo, el límite inferior se encuentra en un 0,5 % en peso. Para el límite superior se considera un 1,5 % en peso.

5.2.4-. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS.

La experimentación correspondiente a esta parte del trabajo, se ha planificado de acuerdo con las características de un diseño factorial de experimentos. Según esto, los experimentos se pueden agrupar en las dos etapas correspondientes al diseño, las cuales son las siguientes:

- . Diseño factorial: 2^k experimentos.
- . Repetición de experimentos en los puntos centrales: cuatro experimentos.

La primera etapa (diseño factorial), se desarrolla considerando las variables indicadas anteriormente: temperatura y concentración inicial de catalizador. Por tanto, la realización del diseño factorial ($k=2$) implica la necesidad de realizar cuatro experimentos.

En la tabla 5.5 se muestran los valores de los niveles de cada uno de los factores planificados para el presente estudio; mientras que en la tabla 5.6 se muestra la matriz

representativa del diseño factorial realizado, en la que los signos positivos representan el límite superior para cada variable y los signos negativos el límite inferior de las variables, mientras que a los puntos centrales se les designa el cero.

Tabla 5.5-. Valores de los diferentes niveles de las variables de operación.

VARIABLE		NIVEL +1	NIVEL 0	NIVEL -1
Temperatura (°C)	T	65	45	25
Concentración inicial de catalizador (% p)	C	1,5	1,0	0,5

Tabla 5.6-. Experimentos correspondientes al diseño factorial.

Experimento	Temperatura	Concentración inicial de catalizador
R-1	-1	-1
R-2	1	-1
R-3	-1	1
R-4	1	1
R-5	0	0
R-6	0	0
R-7	0	0
R-8	0	0

5.2.5-. RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO.

En la tabla 5.7 se resumen los experimentos que se han tenido en cuenta, los valores de las variables y los resultados obtenidos para las respuestas medidas a la hora y media de reacción.

Tabla 5.7-. Resultados obtenidos para el diseño de experimentos. Pureza de ésteres metílicos de ácidos grasos (EM (%)) y el rendimiento (η (%)) a la hora y media de reacción.

Experimento	T (°C)	C (% p)	T	C	EM (%)	η (%)
R-1	25	0,5	-1	-1	81,25	99,13
R-2	65	0,5	1	-1	99,31	97,93
R-3	25	1,5	-1	1	99,27	96,62
R-4	65	1,5	1	1	100,00	93,20
R-5	45	1,0	0	0	100,00	97,82
R-6	45	1,0	0	0	100,00	98,04
R-7	45	1,0	0	0	99,9	98,15
R-8	45	1,0	0	0	99,9	98,36

El modelo matemático para los dos factores (temperatura y concentración inicial de catalizador), al que se desean ajustar los resultados experimentales, viene dado por la ecuación 5.1.

$$\eta = a_0 + a_1 \cdot I_C + a_2 \cdot I_T + a_{12} \cdot I_{C \cdot T} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde η es el rendimiento a ésteres metílicos de ácidos grasos, I_C la influencia debida a la concentración inicial de catalizador, I_T la influencia de la temperatura, $I_{C \cdot T}$ la influencia debida a interacción entre la concentración inicial de catalizador y la temperatura, y a_i constantes de proporcionalidad. Se puede obtener una expresión análoga para la pureza de los ésteres metílicos de ácidos grasos (EM).

Sin embargo, antes de realizar el ajuste al modelo matemático de primer orden se han llevado a cabo pruebas de significación, indicando el nivel de confianza establecido para dichas pruebas. Además del nivel de confianza, se han calculado parámetros indicativos del ajuste tales como el valor medio de la variable dependiente, la desviación estándar y el número de Student. En la tabla 5.8 se muestran las pruebas de significación realizadas.

Tabla 5.8.- Resultados de las pruebas de significación, empleando el método de la replicación en los puntos centrales.

RESPUESTA: PUREZA Y RENDIMIENTO		PUREZA EM (%)	RENDIMIENTO η (%)
Media puntos factoriales	x_f	94,96	96,72
Media puntos centrales.	x_c	99,95	98,09
Desviación estándar	s	0,058	0,227
t de Student	t	3,181	3,181
Curvatura	$c = x_c - x_f$	4,99	1,37
Intervalo de Confianza	I.C.	$\pm 0,130$	$\pm 0,511$

Como se puede observar, los modelos lineales obtenidos para cada una de las respuestas analizadas presentaron valores de efectos de curvatura significativos, siendo mayores que los respectivos intervalos de confianza, por lo que la curvatura fue significativa en todos los modelos. Esto indicó la necesidad de emplear un modelo de

orden superior para explicar el campo experimental ensayado respecto a cada una de las respuestas analizadas.

5.2.6-. PLANIFICACIÓN DE EXPERIMENTOS PARA MODELOS DE SEGUNDO ORDEN.

La experimentación correspondiente a esta parte del trabajo, se ha planificado de acuerdo con las características de un diseño factorial de experimentos, en la que se ha ampliado el número de experimentos para obtener un modelo matemático no lineal de segundo orden. Según esto, el modelo de segundo orden empleó los experimentos del diseño factorial en los niveles $+1$ y -1 (utilizados en el modelo de primer orden), los experimentos en los puntos centrales que corresponden al nivel 0 (utilizados en la estimación del error del modelo de primer orden), así como un tercer nivel de experimentación (puntos estrella) en el que dos de los niveles de las variables fueron el nivel 0 y el tercero se fijó según el parámetro α , que para este caso tuvo un valor de 1.68 (Apéndice 8.1). Por lo tanto, la realización de los experimentos para la obtención de un modelo de segundo orden implicó la necesidad de hacer cuatro experimentos adicionales.

En la tabla 5.9 se muestran los valores adicionales de los niveles de cada uno de los factores planificados para el presente estudio; mientras que en la tabla 5.10 se muestra la matriz representativa correspondiente a los experimentos adicionales del diseño factorial.

Tabla 5.9- Valores de los niveles adicionales de las variables de operación.

VARIABLE		NIVEL $+\alpha$	NIVEL $-\alpha$
Temperatura (°C)	T	73.3	16.7
Concentración inicial de catalizador (% p)	C	1,7	0,3

Tabla 5.10- Experimentos adicionales correspondientes al diseño factorial.

Experimento	Temperatura	Concentración inicial de catalizador
R-9	$+\alpha$	0
R-10	0	$+\alpha$
R-11	$-\alpha$	0
R-12	0	$-\alpha$

5.2.7-. RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO SEGÚN MODELOS DE SEGUNDO ORDEN.

El número total de experimentos necesarios, según el diseño factorial es de doce experimentos, mientras que para el estudio de los puntos centrales se necesitan cuatro experimentos adicionales.

Teniendo en cuenta este razonamiento, la matriz experimental para la optimización del proceso de transesterificación entre el aceite y el metanol deberá incrementarse. En la tabla 5.11 se resumen los experimentos adicionales que se han tenido en cuenta, los valores de las variables y las respuestas medidas a la hora y media.

Tabla 5.11- Resultados obtenidos para los experimentos adicionales. Pureza de ésteres metílicos de ácidos grasos (EM (%)) y el rendimiento (η (%)) a la hora y media de reacción.

Experimento	T (°C)	C (% p)	T	C	EM (%)	η (%)
R-9	73,3	1,0	+ α	0	99,40	95,75
R-10	45,0	1,7	0	+ α	99,44	94,44
R-11	16,7	1,0	- α	0	92,02	99,24
R-12	45,0	0,3	0	- α	83,80	99,56

El modelo matemático para los dos factores (temperatura y concentración inicial de catalizador), al que se desean ajustar los resultados experimentales, viene dado por la ecuación 5.2.

$$\eta = a_0 + a_1 \cdot I_C + a_2 \cdot I_T + a_{12} \cdot I_{C \cdot T} + a_1 \cdot I_C^2 + a_2 \cdot I_T^2 \quad \text{Ecuación 5.2}$$

Donde η es el rendimiento a ésteres metílicos de ácidos grasos, I_C es la influencia debida a la concentración inicial de catalizador, I_T es la influencia de la temperatura, $I_{C \cdot T}$ es la influencia debida a interacción entre la concentración inicial de catalizador y la temperatura, y a_i son constantes de proporcionalidad. Se puede obtener una expresión análoga para la pureza de los ésteres metílicos de ácidos grasos (EM).

Operando conjuntamente con los datos descritos en la tabla 5.7 y la tabla 5.11, se llega a los resultados correspondientes al análisis del segundo diseño factorial de experimentos (2^2), para las dos respuestas y que se muestran en la tabla 5.12.

Tabla 5.12-. Resultados del segundo diseño factorial de experimentos: efectos e interacciones, e intervalos de confianza.

EFFECTOS E INTERACCIONES	PUREZA EM	I.C. (EM)	RENDIMIENTO η	I.C. (η)
Media puntos centrales	100,00		98,09	
I_T	7,3067	$\pm 0,092$	- 2,3889	$\pm 0,361$
I_C	10,2071	$\pm 0,092$	- 3,6202	$\pm 0,361$
I_T^2	- 3,6438	$\pm 0,092$	- 0,8613	$\pm 0,361$
$I_{C:T}$	- 8,6650	$\pm 0,092$	- 1,1100	$\pm 0,361$
I_C^2	- 7,7337	$\pm 0,092$	- 1,3562	$\pm 0,361$

Como puede observarse, la variable que mayor influencia ejerce sobre la pureza de los ésteres metílicos de ácidos grasos es la concentración inicial de catalizador inicial y la temperatura, cuya influencia es positiva. Como se muestra en la figura 5.4, esto significa que la concentración de ésteres metílicos en la fase éster aumentó, según se incrementaron los valores de estas variables. El efecto cruzado concentración inicial de catalizador-temperatura es significativo y de influencia negativa. Esto significa que según aumentó el valor de la concentración inicial de catalizador, el aumento de la pureza al incrementar el valor de la temperatura fue disminuyendo, llegando a valores prácticamente constantes para concentraciones elevadas de catalizador para cualquier valor de la temperatura. Lógicamente, estos valores corresponden a la zona experimental de máxima concentración de ésteres metílicos (cercanas al 100 %). Por tanto, según aumentó la concentración de catalizador, el efecto positivo de la temperatura fue dejando de ser significativo como se muestra en la figura 5.4. Por último, los efectos cuadráticos de ambas variables fueron significativos y negativos, pero de menor valor absoluto que sus respectivos efectos principales. Estos valores indicaron que el aumento de las variables no produjo un aumento constante de la pureza y, como, ya se indicó en el apartado 5.2.5, existió efecto de curvatura, pero, además el signo negativo indicó que la curvatura fue de forma convexa.

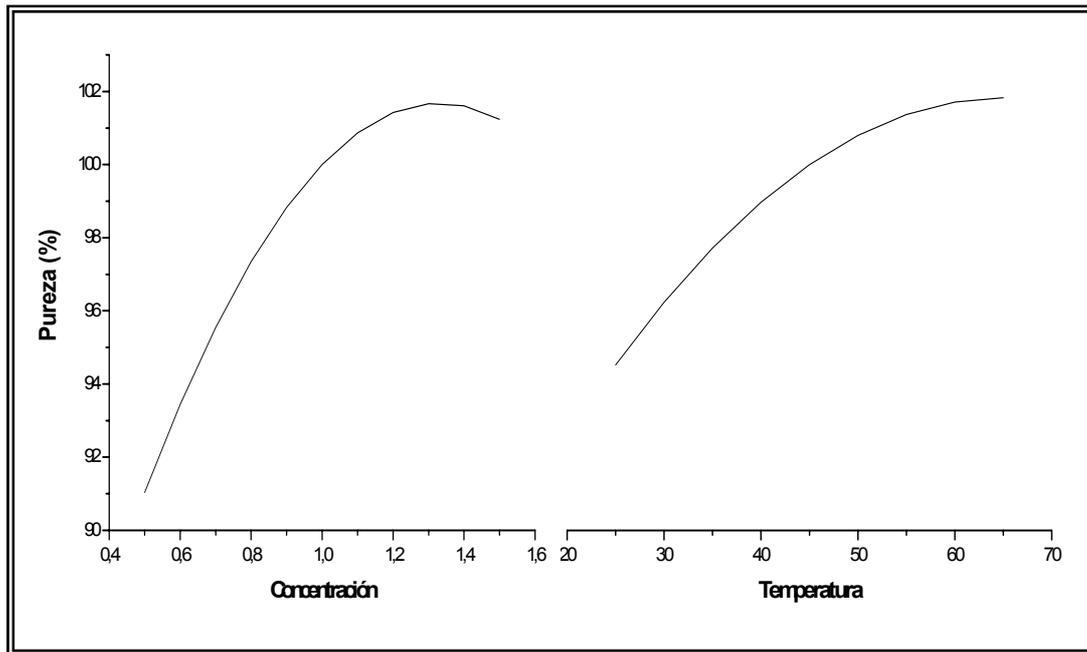


Figura 5.3-. Efectos principales para la pureza: Concentración y Temperatura.

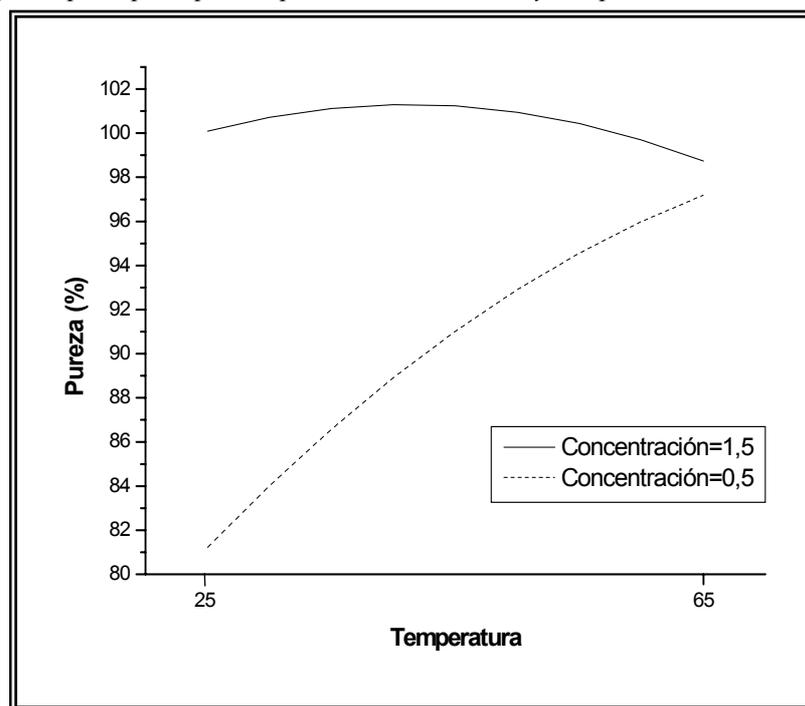


Figura 5.4-. Efecto cruzado concentración de catalizador inicial–temperatura para la pureza.

La variable que mayor influencia ejerce sobre el rendimiento de la fase éster es la concentración de catalizador y la temperatura, cuya influencia es negativa. Como se aprecia en la figura 5.5, esto significa que el rendimiento de la fase éster disminuyó, según se incrementaron los valores de estas variables como consecuencia de la reacción

secundaria de saponificación de triglicéridos del aceite. Esta reacción produjo jabones que se disolvieron en la fase de la glicerina, ya que es la fase más polar. El efecto cruzado concentración inicial de catalizador–temperatura y los efectos cuadráticos no son muy significativos, sin embargo, sí se han tenido en cuenta. En la figura 5.6 se puede apreciar el efecto cruzado concentración de catalizador-temperatura.

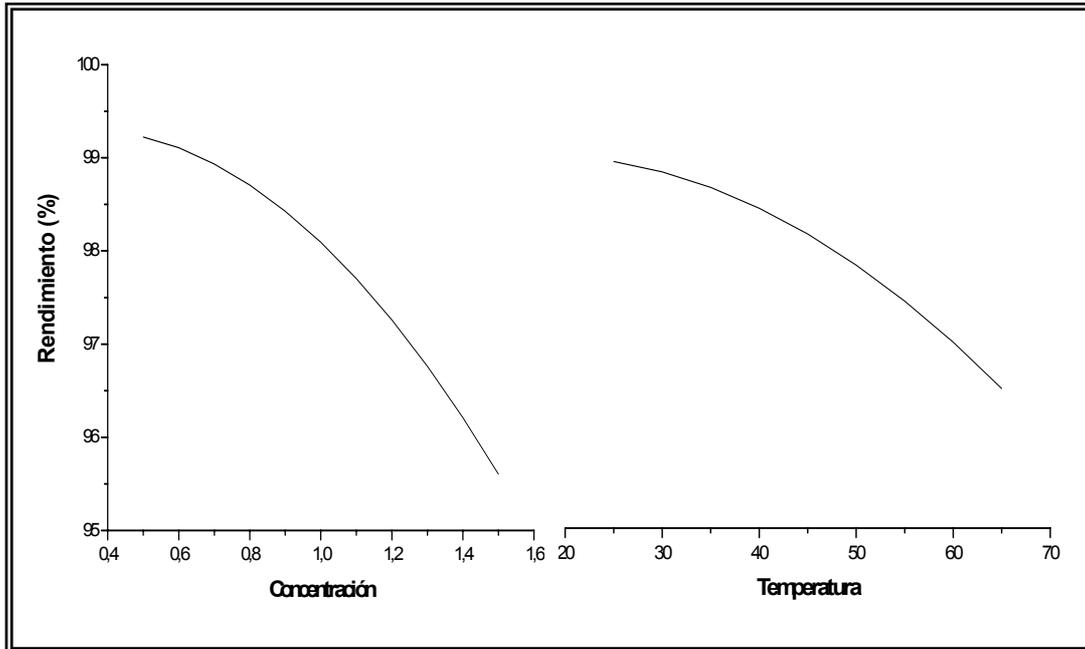


Figura 5.5-. Efectos principales para el rendimiento: Concentración y Temperatura.

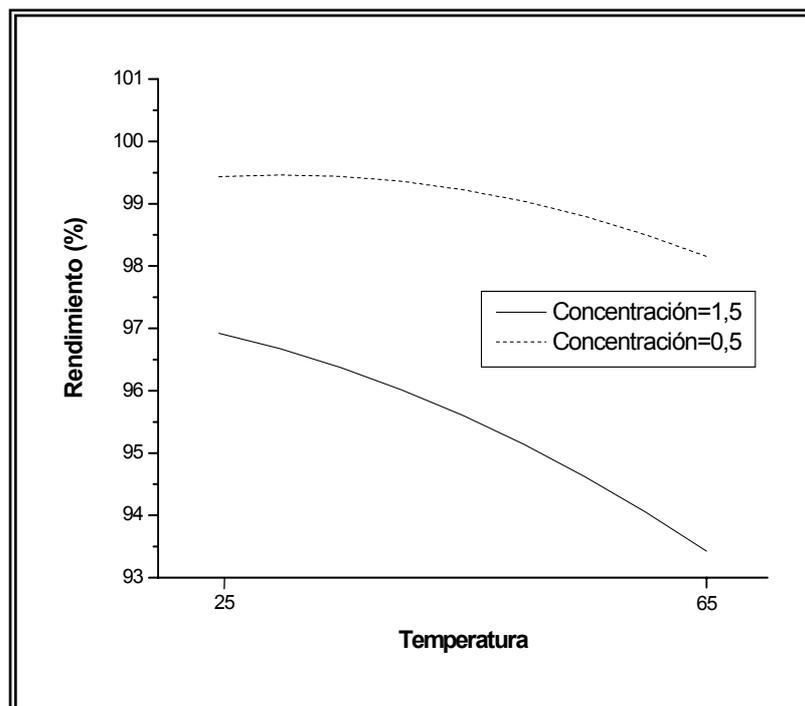


Figura 5.6-. Efecto cruzado concentración de catalizador inicial–temperatura para el rendimiento.

5.2.8-. DETERMINACIÓN DEL MODELO INDUSTRIAL DE SEGUNDO ORDEN.

Con los resultados obtenidos a partir de los experimentos correspondientes al diseño factorial (2^k), se ha realizado el ajuste por regresión no lineal múltiple. El ajuste emplea los valores reales de las variables, con sus unidades, y las respuestas obtenidas experimentalmente. Mediante este ajuste se obtiene el modelo industrial.

Una vez realizado el ajuste, los modelos obtenidos para la transesterificación de aceite vegetal con metanol son los que se muestran en la tabla 5.13, donde T es la temperatura de reacción en grados centígrados y C es la concentración de catalizador inicial en tanto por ciento en peso con respecto al aceite.

Tabla 5.13-. Ecuaciones no lineales correspondientes al modelo industrial.

MODELO INDUSTRIAL	
Respuesta.	Ecuación.
Pureza (% p)	$EM = 37,3859 + 1,02584 \cdot T + 60,6383 \cdot C - 0,00455469 \cdot T^2 - 0,543325 \cdot T \cdot C - 15,4675 \cdot C^2$
r^2	0,97333
Rendimiento (% p)	$\eta = 97,0102 + 0,0926682 \cdot T + 4,30227 \cdot C - 0,00107656 \cdot T^2 - 0,0555 \cdot T \cdot C - 2,71248 \cdot C^2$
r^2	0,98327

Como se aprecia en la tabla 5.13 los resultados para el coeficiente de regresión indican que los modelos propuestos se ajustan adecuadamente a los resultados experimentales.

5.2.9-. ESTIMACIÓN DEL ERROR COMETIDO PARA EL MODELO DE SEGUNDO ORDEN.

Aunque, matemáticamente, los modelos se ajustan adecuadamente a los resultados experimentales observados, para conocer la desviación que existe entre los resultados experimentales y los resultados obtenidos a partir de los modelos matemáticos propuestos, en la tabla 5.14 se muestran los resultados obtenidos experimentalmente y empleando los modelos matemáticos, así como el error cometido al emplear los modelos propuestos.

Tabla 5.14-. Comparación de los resultados obtenidos experimentalmente, teóricamente y desviación.

Experimento	EM _{Experimental} (%)	EM _{Teórico} (%)	Des.	η _{Experimental} (%)	η _{Teórico} (%)	Des.
R-1	81,25	81,2219	-0,0281	99,13	99,4333	0,3033
R-2	99,31	97,1936	-2,1164	97,93	98,1544	0,2244
R-3	99,27	100,0940	0,8240	96,62	96,6231	0,0031
R-4	100,00	98,7357	-1,2643	93,20	93,4242	0,2242
R-5	100,00	100,0000	0,0000	97,82	98,0925	0,2725
R-6	100,00	100,0000	0,0000	98,04	98,0925	0,0525
R-7	99,90	100,0000	0,1000	98,15	98,0925	-0,0575
R-8	99,90	100,0000	0,1000	98,36	98,0925	-0,2675
R-9	99,40	101,5230	2,1230	95,75	95,5420	-0,2080
R-10	99,44	99,4837	0,0437	94,44	94,1764	-0,2636
R-11	92,02	91,1896	-0,8304	99,24	98,9205	-0,3195
R-12	83,80	85,0488	1,2488	99,56	99,2961	-0,2639

Al representar los puntos experimentales y el modelo teórico propuesto, se puede observar el error cometido al emplear dicho modelo. En las figuras 5.7 y 5.8 puede observarse la comparación gráfica de resultados experimentales frente a los resultados teóricos para las dos respuestas, pureza y rendimiento respectivamente.

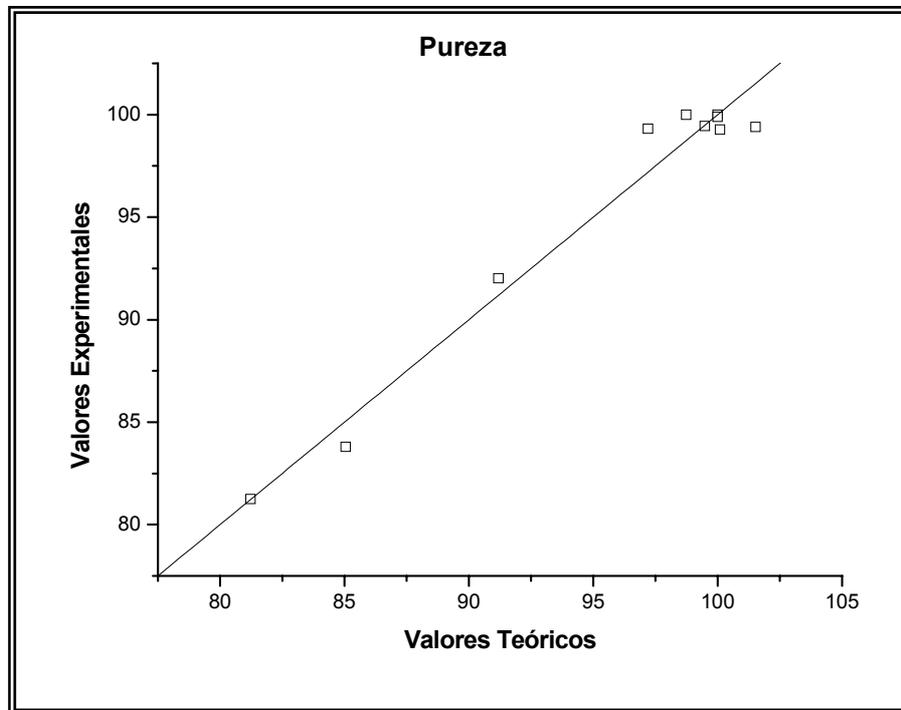


Figura 5.7-. Valores experimentales frente a valores teóricos (respuesta: Pureza).

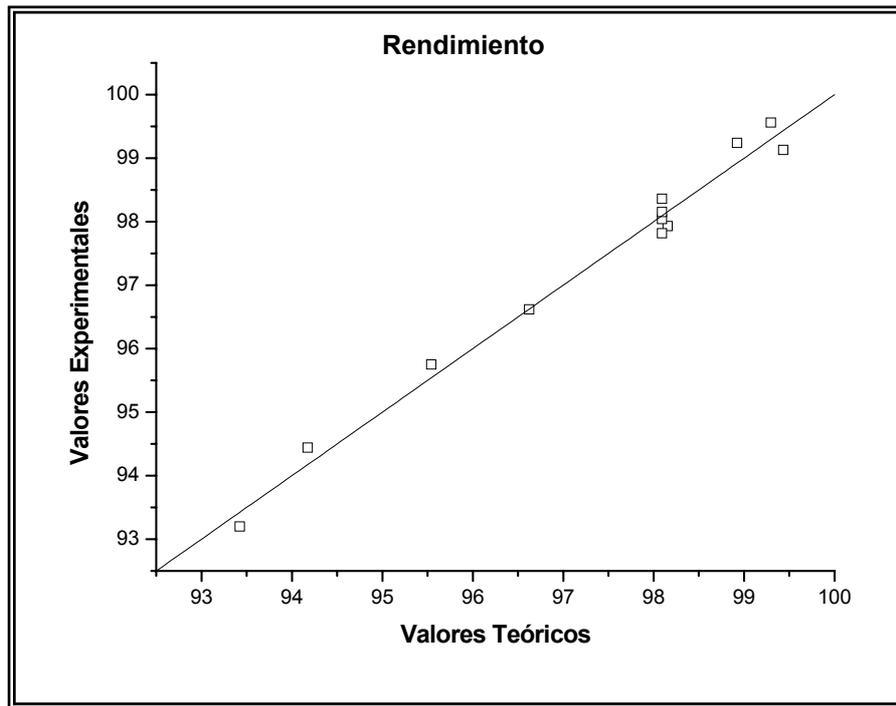


Figura 5.8-. Valores experimentales frente a valores teóricos (respuesta: Rendimiento).

Para cuantificar la validez del modelo se han realizado los correspondientes análisis de residuos, que se representan en las figuras 5.9 y 5.10.

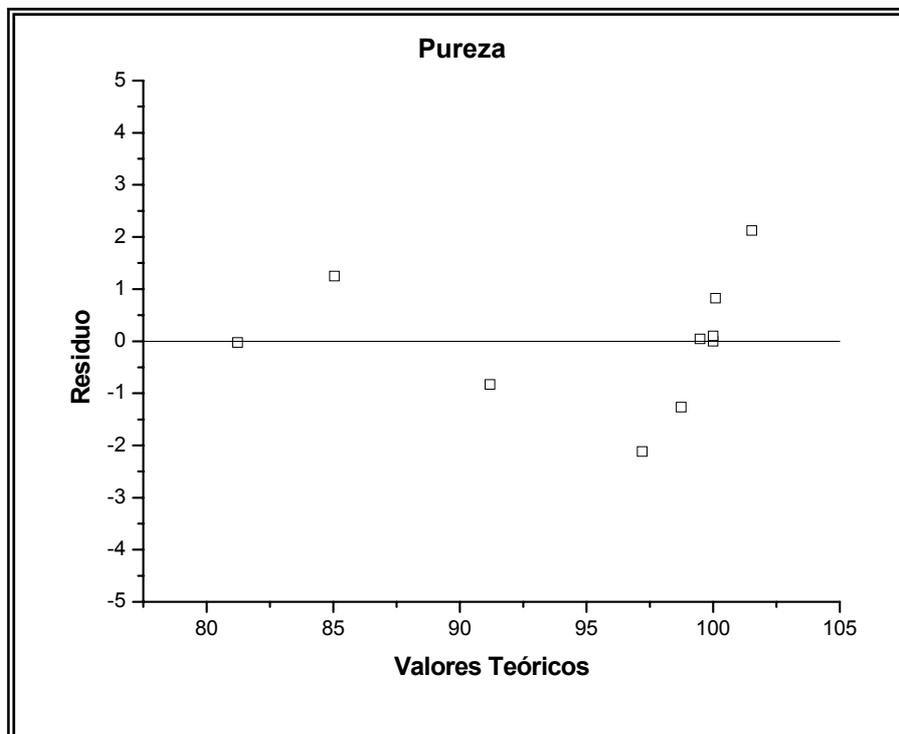


Figura 5.9-. Valores residuales frente a valores teóricos (respuesta: Pureza).

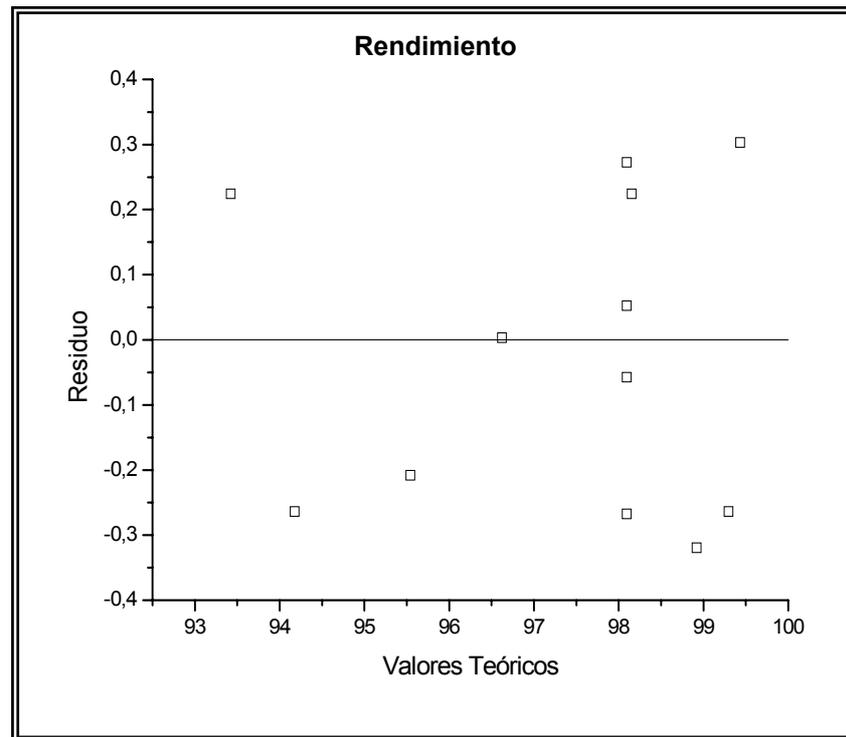


Figura 5.10-. Valores residuales frente a valores teóricos (respuesta: Rendimiento).

De las pruebas de residuos realizadas se puede apreciar como en los distintos casos no se aprecia tendencia alguna en la desviación de los puntos centrales el resto de los puntos experimentales, siendo una distribución aleatoria.

Del análisis de residuos se extrae la conclusión de que el modelo no lineal reproduce los datos experimentales, por lo que se podría utilizar como modelo para la optimización del proceso estudiado.

5.2.10-. REACCIÓN DE COMPROBACIÓN DE MODELOS.

Se ha llevado a cabo una reacción para comprobar la bondad de los modelos de segundo orden que aparecen en la tabla 5.13. Las condiciones de operación mantenidas en el experimento de comprobación de modelos se muestran en la tabla 5.15, mientras que los resultados experimentales obtenidos, así como los valores correspondientes al modelo no lineal y las desviaciones correspondientes, se recogen en la tabla 5.16.

Tabla 5.15-. Experimento adicional: condiciones de operación.

CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Tiempo Total (h)	1,5
Temperatura (°C)	25
Agitación (rpm)	700
[KOH] (% p)	1,5
MeOH/TG (mol)	6

Tabla 5.16-. Experimento adicional: comprobación de los resultados experimentales y los modelos obtenidos para la pureza y el rendimiento.

EM _{Experimental} (%)	EM _{Teórico} (%)	Des.	Des. (%)	η _{Experimental} (%)	η _{Teórico} (%)	Des.	Des. (%)
100,00	100,0940	0,0940	0,09	98,47	96,6231	- 1,8469	1,88

Como se puede apreciar, mediante el uso del modelo no lineal se obtienen valores de pureza y rendimiento similares a los obtenidos experimentalmente, pudiéndose afirmar que los modelos propuestos representan el sistema analizado en el entorno de las variables estudiadas.

5.2.11-. REPRESENTACIÓN DE LOS MODELOS.

En este apartado se recogen las superficies de respuesta y las curvas de nivel generados por los modelos no lineales para las dos respuestas estudiadas, modelos que se encuentran en la tabla 5.13.

En las figuras 5.11 y 5.12 se representan las superficies de respuesta para la pureza y el rendimiento respectivamente. Mientras que en las figuras 5.13 y 5.14 se representan las curvas de nivel tanto para la pureza como para el rendimiento.

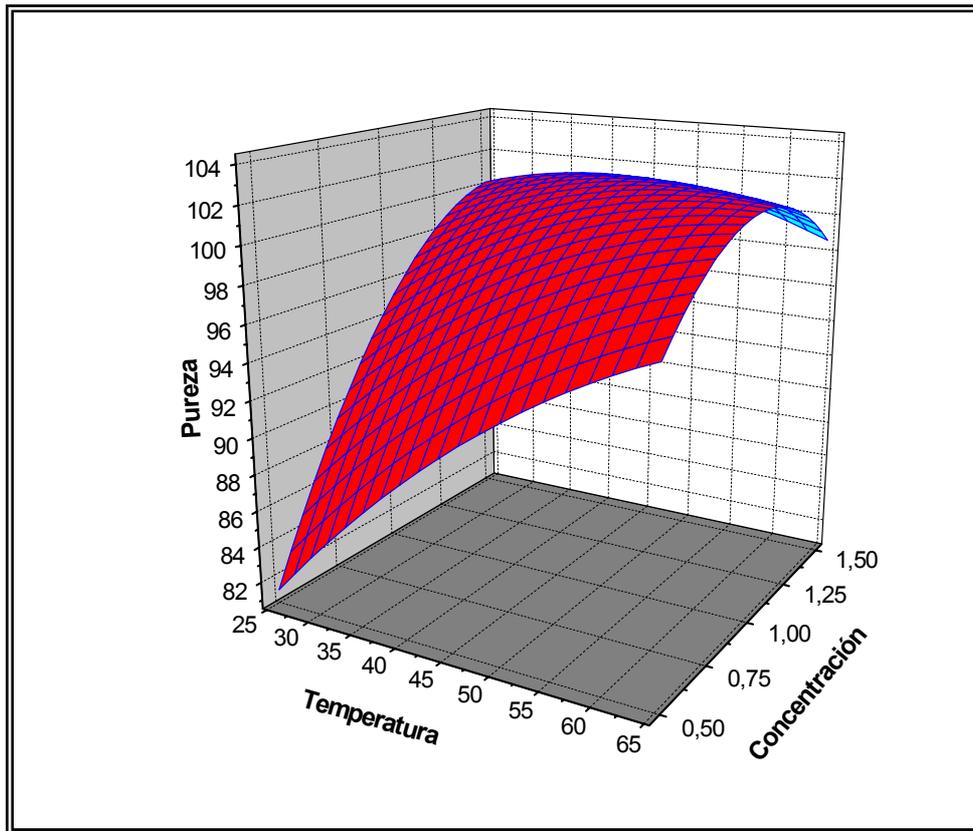


Figura 5.11-. Superficie de respuesta: Pureza.

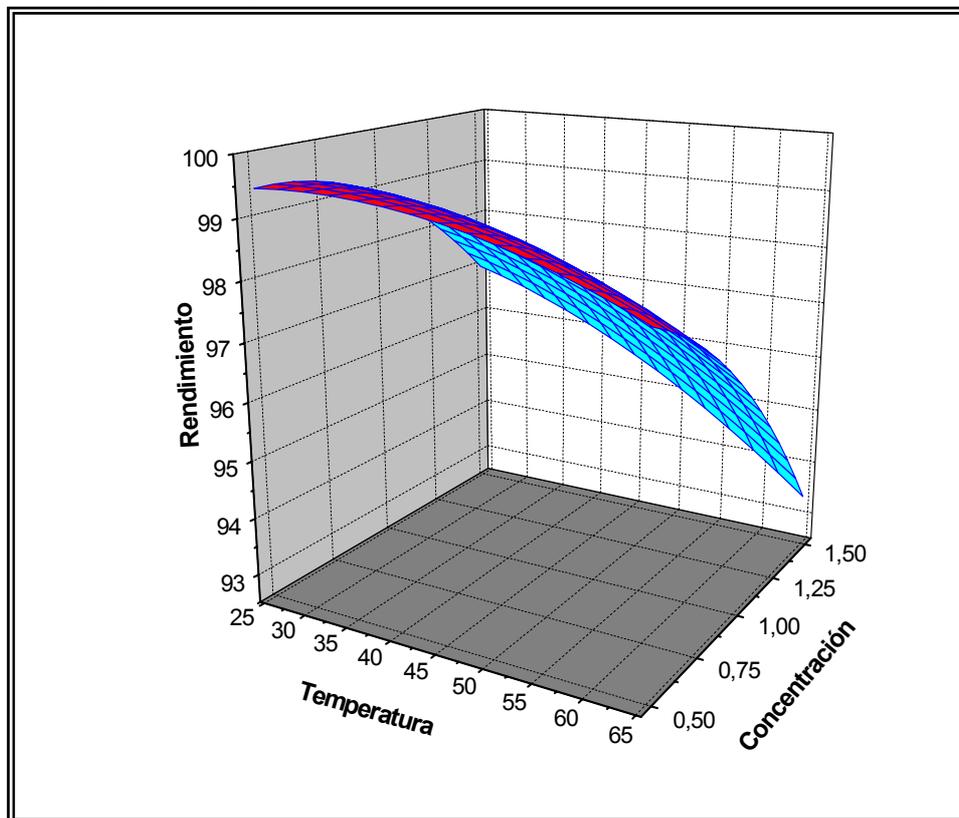


Figura 5.12-. Superficie de respuesta: Rendimiento.

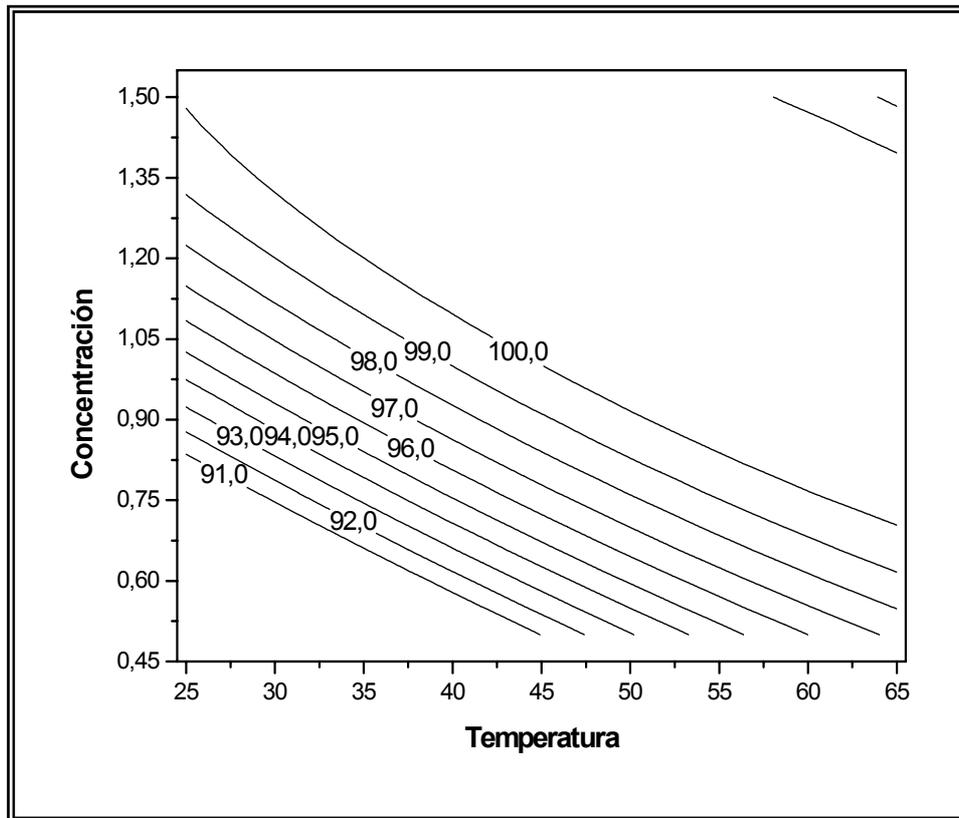


Figura 5.13-. Curvas de nivel: Pureza.

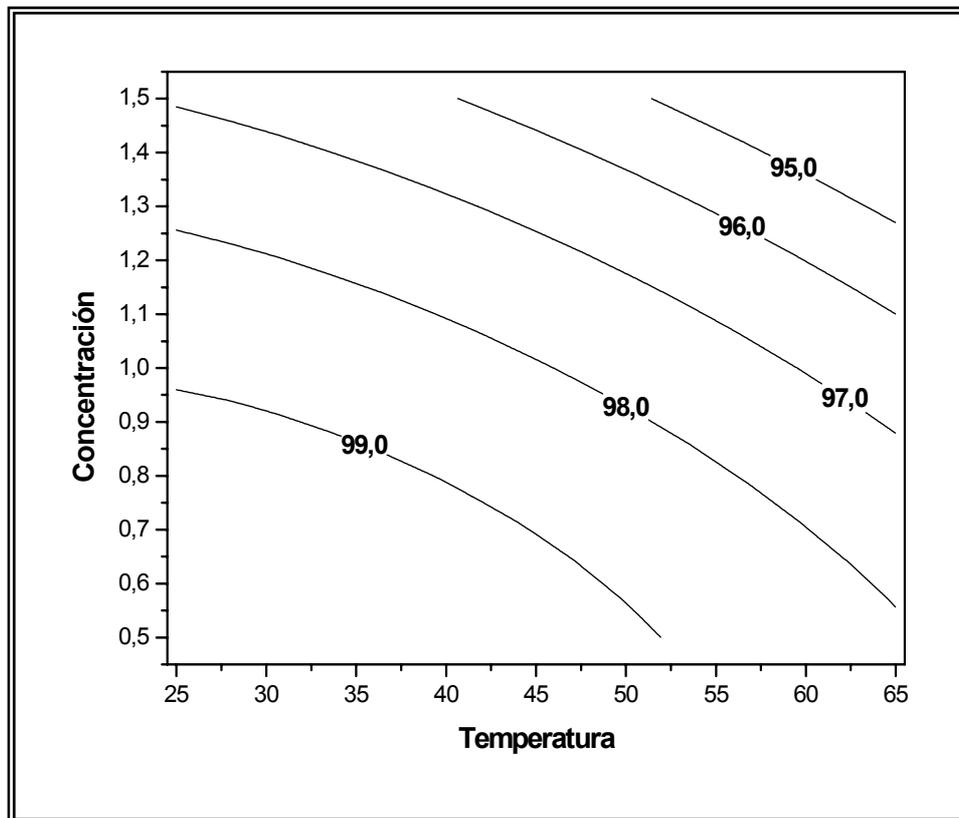


Figura 5.14-. Curvas de nivel: Rendimiento.

5.2.12-. DETERMINACIÓN DEL ÓPTIMO TÉCNICO.

Para determinar el óptimo técnico, se ha de determinar el máximo de las funciones pureza y rendimiento de la fase éster. Este punto se obtiene igualando a cero las derivadas parciales de dicha función con respecto a cada variable llegando a un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas. Sin embargo, este paso no se ha seguido ya que la función pureza de ésteres metílicos de ácidos grasos proporciona valores superiores al cien por cien, lo cual no tiene sentido físico.

Se trata de obtener las condiciones óptimas, desde el punto de vista industrial para obtener la máxima pureza (100 %) con el mayor rendimiento posible.

Para analizar el óptimo técnico se tiene la figura 5.15 donde se representan las curvas de nivel, para la pureza y el rendimiento, conjuntamente, y de donde se indica dicho óptimo.

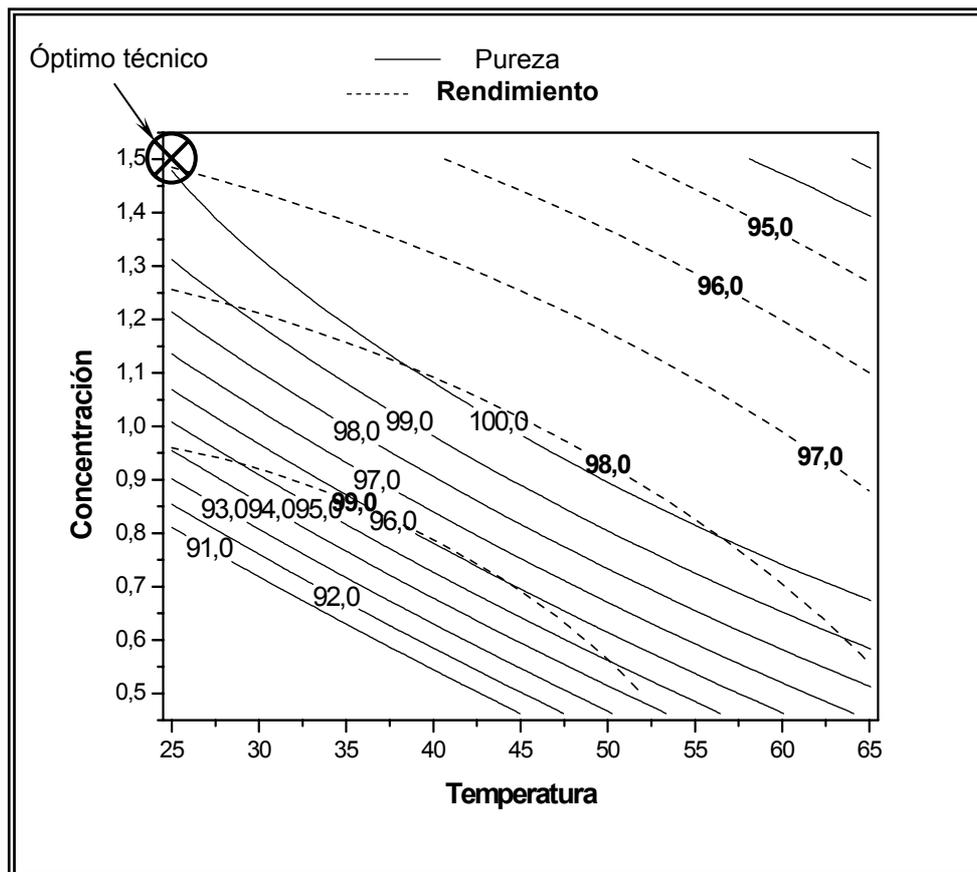


Figura 5.15-. Curvas de nivel (respuesta: Pureza y Rendimiento).

Como se aprecia en la figura 5.15 para valores de concentración de inicial de catalizador comprendidos entre 0,8 y 1,1 % y de temperatura comprendidos entre 40 y 55 °C se obtiene una pureza del 100 % con un rendimiento del 98 %, siendo el mayor valor posible.

Sin embargo, se consideran como óptimas las siguientes condiciones de operación:

- *Temperatura:* 25 °C ya que se trata de la temperatura ambiente y reduce los costes de calefacción así como disminuye la cantidad de jabones formados por saponificación de triglicéridos.
- *Concentración de inicial de catalizador:* 1.5 % en peso con respecto al aceite.

Con las condiciones adoptadas, el modelo proporciona purezas del 100 % y rendimientos entorno al 96 – 97 %.

5.3.- ESTUDIO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE FRITURA USADO.

Este apartado se centra en el estudio de la transesterificación de aceite de fritura usado. Para ello, se dispone de aceites procedentes de diversos restaurantes y a los que se les ha dado un determinado uso. Estos aceites poseen distintos grados de acidez debido al tipo de aceite, al tiempo de utilización y a la temperatura con la que han sido utilizados. El grado de acidez se ha determinado según la norma ISO 660-1983.

En la tabla 5.17 se muestran las condiciones de operación adoptadas para llevar a cabo los distintos experimentos. Estas condiciones se han determinado a lo largo del presente trabajo y se han considerado, debido a los resultados obtenidos, como las condiciones de operación óptimas. También se muestra el grado de acidez y el índice de acidez de los aceites usados y del aceite de girasol refinado.

Tabla 5.17-. Condiciones óptimas de operación.

CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN				
Experimento	A	B	C	D
Proveedor	Carrefour	Eduardo's	Oria	E.S.C.E.T.
Grado de Acidez	0,09	0,28	0,93	1,00
Índice de Acidez	0,18	0,56	1,18	1,97
Tiempo (h)	1,5			
Agitación (rpm)	700			
MeOH/TG (mol)	6			
[KOH] (% peso)	1,5			
Temperatura (°C)	25			

En la tabla 5.18 se recogen los resultados obtenidos para la transesterificación de aceite de fritura usado y de aceite de girasol refinado. Se han obtenido los gramos teóricos de jabones formados por neutralización de ácidos grasos y su rendimiento para obtener la suma total de rendimiento y poder comparar dichos resultados.

Tabla 5.18-. Resultados obtenidos para los distintos tipos de aceites.

RESULTADOS				
Experimento	A	B	C	D
EM (g)	90,3	88,0	86,7	86,3
Jabones teóricos (g)	0,1	0,3	1,0	1,0
η (%) EM	98,47	95,97	94,55	94,11
η (%) Jabones	0,10	0,32	1,05	1,13
η (%) Total	98,58	96,28	95,60	95,24
EM (%)	100,00	100,00	100,00	100,00
DG + MG (%)	0,00	0,00	0,00	0,00
TG (%)	0,00	0,00	0,00	0,00

A la vista de los resultados de la tabla 5.18, se puede apreciar la tendencia que sigue el rendimiento con respecto al grado de acidez. Al obtener, de forma teórica, la cantidad de jabones formados por neutralización de los ácidos grasos libres, y sumárselo a los valores del rendimiento de ésteres metílicos se observa que no llegan al 100 % debido a la formación de jabones por saponificación de triglicéridos y pérdidas de producto durante el proceso.

En la figura 5.16 se muestra el rendimiento de la fase éster frente al grado de acidez y se observa un descenso del rendimiento al aumentar el grado de acidez del

aceite debido a las reacciones de neutralización de los ácidos grasos libres con el catalizador que forman jabones que se disuelven en la fase glicerina y dificultan su separación.

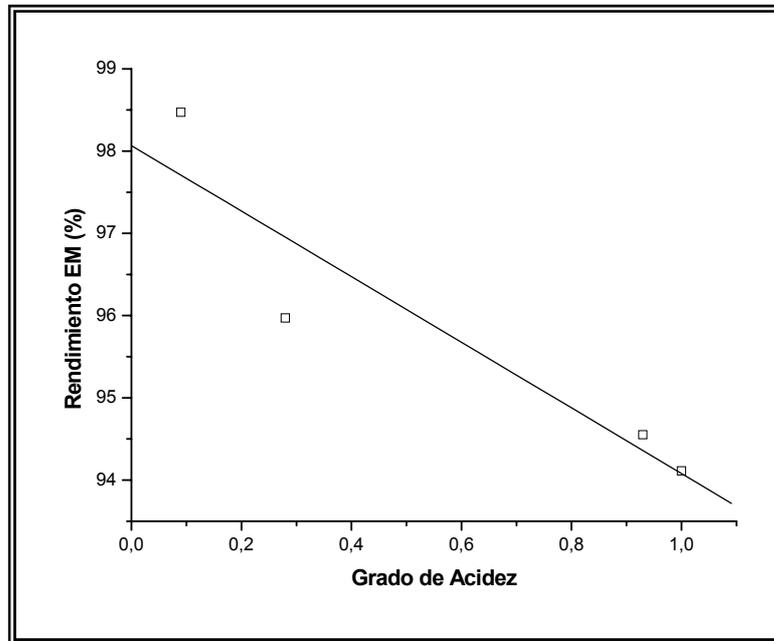


Figura 5.16-. Grado de acidez frente al rendimiento de la fase éster.

Al ajustar los datos experimentales mediante regresión lineal se obtienen los siguientes resultados donde y es el rendimiento de la fase éster, expresada como tanto por ciento en peso, y x el valor del grado de acidez:

$$y = -3,98648 \cdot x + 98,06723$$
$$r^2 = 0,92927$$

Se puede apreciar que el ajuste de los datos experimentales no es muy aceptable, ya que en el experimento B se obtiene un rendimiento menor que el esperado debido a la presencia de agua que favorece la formación de jabones mediante saponificación de triglicéridos. Para comprobar que la presencia de agua influye negativamente sobre el rendimiento se llevó a cabo un experimento adicional en el que se eliminó el agua del aceite (experimento B) mediante la evaporación de la misma. En la tabla 5.19 se muestran los resultados obtenidos para el experimento adicional.

Tabla 5.19-. Resultados obtenidos para el experimento adicional.

Experimento Adicional	
Proveedor	Eduardo's
Grado de Acidez	0,28
Índice de Acidez	0,56
EM (g)	89,24
η (%) EM	97,32
EM (%)	100,00
DG + MG (%)	0,00
TG (%)	0,00

Sustituyendo los valores de la tabla 5.19 por los correspondientes al experimento B de la tabla 5.18, y junto con el resto de experimentos de la tabla 5.18 se realiza un ajuste mediante regresión lineal. En la figura 5.17 se observa el aumento del rendimiento para el experimento adicional.

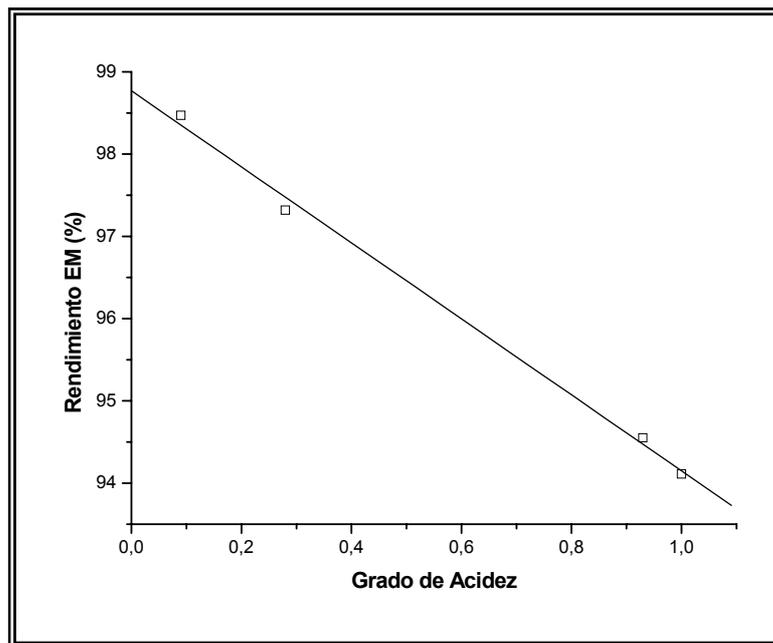


Figura 5.17-. Grado de acidez frente al rendimiento de la fase éster.

Los resultados obtenidos para el ajuste de los datos experimentales son los siguientes:

$$y = -4,61973 \cdot x + 98,76885$$

$$r^2 = 0,99832$$

En este caso, el ajuste de los datos experimentales es aceptable, por lo que se puede asegurar que la presencia de agua produce jabones por saponificación de triglicéridos según se describe en la introducción teórica (apartado 2.1.3).

CONCLUSIONES

En este apartado se presentan las conclusiones a las que se ha llegado tras la realización del presente trabajo de investigación.

De los experimentos previos se han extraído las siguientes conclusiones:

- Se observa experimentalmente que la conversión de triglicéridos es elevada a tiempos bajos de reacción. Sin embargo, el tiempo mínimo para obtener una pureza del 100 % corresponde con 90 minutos.
- Las etapas de separación y purificación estudiadas no tienen influencia sobre la pureza de los ésteres metílicos. Sin embargo, sí influyen en el rendimiento de la reacción. La influencia reside en la temperatura que se alcanza en las destilaciones de la fase éster si ésta contiene catalizador ya que se favorece la reacción secundaria de saponificación de triglicéridos.
- La formación de jabones por neutralización de ácidos grasos y saponificación de triglicéridos dificulta la separación de la glicerina.

De la optimización del proceso, llevada a cabo mediante un diseño factorial de experimentos, en el que se estudió la influencia de la concentración inicial de catalizador y de la temperatura sobre la pureza de los ésteres metílicos y el rendimiento de la reacción se han extraído las siguientes conclusiones:

- La temperatura de reacción y la concentración de catalizador tienen un efecto positivo sobre la pureza de los ésteres metílicos.
- La temperatura de reacción y la concentración de catalizador tienen un efecto negativo sobre el rendimiento de la fase éster, ya que se favorece la reacción secundaria de saponificación de triglicéridos.
- Los modelos propuestos se ajustan a los valores experimentales sin que existan grandes desviaciones.
- Según los modelos propuestos para cada respuesta no se obtienen purezas del 100 % para valores de concentración inicial de catalizador inferiores a 0,7 %, en el intervalo de temperatura estudiado (25 – 65 °C).

- Se consideran como óptimas las siguientes condiciones de operación ya que con ellas se obtiene una pureza del 100 % y un rendimiento del 97 %:
 - Concentración inicial de catalizador: $C = 1,5 \%$.
 - Temperatura: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- El que la temperatura sea la ambiental se debe a que se trata de un ahorro energético y no se favorece la formación de jabones por saponificación de triglicéridos.

De la transesterificación de aceite de fritura usado se han sacado las siguientes conclusiones:

- Para las condiciones de operación óptimas consideradas, la utilización de aceite de fritura usado proporciona valores de pureza del 100 % y valores de rendimiento en torno al 94–98 %, por lo que se trata de una alternativa al aceite de girasol refinado.
- El índice de acidez y la presencia de agua tienen un efecto negativo sobre el rendimiento, es decir, al aumentar el grado de acidez disminuye el rendimiento debido a la formación de jabones mediante la neutralización de los ácidos grasos libres en el aceite y saponificación de triglicéridos.

Debido a las posibilidades que ofrece la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (E.S.C.E.T.) de la Universidad Rey Juan Carlos, en cuanto a tecnologías se refiere, se considera oportuno proponer una serie de trabajos buscando la diversidad con respecto a sus objetivos. Los trabajos que se proponen están enfocados a la producción de ésteres de ácidos grasos como alternativa al diesel de origen fósil y son los siguientes:

- 1) Estudio del cambio de escala del proceso de obtención de éteres metílicos desarrollado en el presente trabajo.
- 2) Producción de biodiesel a escala de Planta Piloto en el Centro de Apoyo Tecnológico (C.A.T.) de la E.S.C.E.T. para su caracterización como carburante, analizando las distintas especificaciones, estudiando su comportamiento en motores y analizando las emisiones a la atmósfera.
- 3) Diseño de una planta de producción de biodiesel con ayuda de cualquiera de los simuladores disponibles, HYSYS y ASPEN.

BIBLIOGRAFÍA

La bibliografía básica utilizada en el desarrollo del presente proyecto está constituida fundamentalmente por las siguientes referencias:

Cvengroš, J & Považanec, F., 1995. *Production and treatment of rapeseed oil methyl esters as alternative fuels for diesel engines.* Biosource Technology. 55.145-152.

Formo, M. W., 1954. *Ester reactions of fatty materials.* J. Am. Oil Chem. Soc. 31 (11), 548-559.

Freedman, B., Pryde, E. H. & Mounts, T. L., 1984. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.* J. Am. Oil Chem. Soc. 61, 1638-1643.

Freedman, B., Butterfield, R. O. & Pryde, E. H., 1986. *Transesterification kinetics of soybean oil.* J. Am. Oil Chem. Soc. 63 (10), 1375-1380.

Gryglewicz, S., 1999. *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts.* Bioresource Technology. 70 (3). 249-253.

Mittelbach M., 1990. *Lipase catalysed alcoholysis of sunflower oil.* J Am. Oil Chem. Soc. 67 (3):168-170.

Nelson, L.A., Foglia, T.A., Marner, W.N., 1996. *Lipase-catalyzed production of biodiesel.* J. Am. Oil Chem. Soc. 73. 1191–1195.

Peterson, G.R., Scarrah, W.P., 1984. *Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis.* J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (10). 1593-1597.

Sercheli, R., Vargas, R. M. & Schuchardt, U., 1999. *Alkyl guanidine catalyzed heteroneneous transesterification of soybean oil.* J. Am. Oil Chem. Soc. 76 (10). 1207-1210.

Schuchardt, U., Sercheli, R. & Matheus, R., 1998. *Transesterification of vegetable oils: a review.* J. Braz. Chem. Soc. 9 (1). 199-210.

Thomas, M. Jr., 1977. *Design and analysis of industrial experiments.* Chemical Engineering. 6 (6). 168-182.

Vicente Crespo, G., Martínez Rodríguez, M y Aracil Mira, J., 1998. *Ésteres metílicos como combustibles.* Tecno Ambiente 85 (10). 9-12.

Vicente Crespo, G., Martínez Rodríguez, M y Aracil Mira, J., 2001. *Biodiesel: una alternativa real al gasóleo mineral.* Ingeniería Química 377 (3). 135-145.

Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E. & DuPuis, E.N., 1944. *A report on ester interchange.* Oil & Soap. 21. 145-148.

Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D. & Kates, M., 2003. *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.* Biosource Technology. (In press).

Además de las referencias anteriores se tienen Páginas Web y normas:

-. Páginas Web:

http://www.pgchemicals.com/content/pdf/01_about_pg/chemicals/ProductEndUseApplications/GlycerineEndUseApplications.PDF.

-. Normas:

ISO 660-1983 (E). *Animal and vegetable fats and oils – Determination of acid value and of acidity.*

APÉNDICES

8.1.- DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS Y SUPERFICIES DE RESPUESTA.

8.1.1.- DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS.

El diseño factorial de experimentos supone una planificación previa a la experimentación propiamente dicha. Para ello, es necesario realizar un estudio de las variables que influyen en el proceso, del intervalo permitido para cada una de las mismas y de la respuesta o respuestas que se deben medir para referir el estudio a éstas últimas.

Este diseño de experimentos consiste en una técnica estadística que permite minimizar el número de experimentos necesario para conocer y cuantificar la influencia que ejercen las variables sobre el proceso objeto de estudio.

A las variables independientes que influyen sobre el proceso se les denomina factores. Cada uno de los distintos factores puede poseer varios valores en cada experimento, a dichos valores se les denomina niveles de un factor.

Dependiendo del número de niveles, se obtendrán diferentes modelos matemáticos. Así, para obtener un modelo lineal (de primer orden), se necesita conocer dos niveles, +1 y -1, que son el nivel superior e inferior respectivamente; mientras que para obtener un modelo no lineal (de segundo orden), se necesita añadir un nivel más (nivel 0), determinado por el valor medio entre los niveles superior e inferior.

El número de experimentos necesario, viene determinado por la ecuación 8.1.

$$N = m^k$$

Ecuación 8.1

donde:

N ≡ número de experimentos.

n ≡ número de niveles.

k ≡ número de factores.

Se puede obtener el número de grados de libertad del diseño factorial, restando la unidad al número de experimentos obtenido.

8.1.2-. MODELOS MATEMÁTICOS.

Los modelos matemáticos que se obtienen a partir del diseño factorial de experimentos, sirven para expresar, de forma numérica, la relación entre los factores que influyen en un proceso determinado y la respuesta obtenida a partir de dicho proceso.

La forma del modelo matemático obtenido, depende del número de factores que tengan influencia significativa sobre la respuesta, así como del número de niveles ensayado para cada uno de los factores.

Los modelos matemáticos empleados normalmente, son polinomios ortogonales, teniendo en cuenta n factores y m niveles, la forma general de dichos modelos es la representada en la ecuación 8.2.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \dots + \sum_{i=1}^{j=1} \dots \sum_{m=1}^n a_{ij\dots m} \cdot X_i \cdot X_j \dots X_m \quad \text{Ecuación 8.2}$$

donde:

Y ≡ respuesta medida.

a₀ ≡ término residual.

a_i ≡ efecto del factor i.

a_{ij} ≡ efecto de las interacciones de orden dos.

a_{ij...m} ≡ efecto de las interacciones de orden m.

El modelo matemático obtenido, sólo es válido entre los valores límites elegidos para los factores, y una vez obtenido se deriva, o analiza gráficamente mediante la superficie respuesta, para maximizar o minimizar la respuesta, según convenga en cada caso.

8.1.3-. ESTIMACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LOS FACTORES.

El parámetro de influencia (I), viene definido por la variación media obtenida en la respuesta al variar el factor correspondiente entre los niveles superior e inferior de experimentación. Para un factor determinado, la influencia ejercida por él mismo viene determinada por la ecuación 8.3.

$$I = \frac{\sum Y_{X=(+)} - \sum Y_{X=(-)}}{N/2} \quad \text{Ecuación 8.3}$$

Donde los términos del numerador denotan la suma de las respuestas obtenidas cuando el factor X está en los niveles superior e inferior respectivamente, y siendo N el número de experimentos correspondientes al diseño factorial.

De la misma manera se pueden calcular las influencias correspondientes a las interacciones de orden n.

8.1.4-. ERROR EN LA RESPUESTA.

Los errores en las repuestas obtenidas, siguen una distribución Gaussiana, para realizar el estudio estadístico, se dispone de un número reducido de experimentos y por lo tanto se recurre a la distribución de Student.

Para determinar cuales de las influencias son significativas, se recurre al cálculo del intervalo de confianza (I.C.) definido por la ecuación 8.4.

$$I.C. = \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{r}} \quad \text{Ecuación 8.4}$$

Donde t es el número estadístico de Student, correspondiente al nivel de confianza elegido y a los n – 1 grados de libertad, s es el error estimado en la respuesta con n – 1 grados de libertad (desviación estándar), y r es el número de experimentos realizados para calcular el error en la respuesta (número de réplicas).

El cálculo de la desviación estándar puede realizarse empleando la ecuación 8.5.

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^r (Y_i - Y_m)^2}{r - 1} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 8.5}$$

Donde Y_i es la respuesta obtenida para cada réplica, r es el número de réplicas e Y_m es el valor medio de la respuesta según la ecuación 8.6.

$$Y_m = \sum_{i=1}^r \frac{Y_i}{r} \quad \text{Ecuación 8.6}$$

8.1.5-. SISTEMAS NO LINEALES.

Cuando la respuesta de un sistema no es lineal, se necesita introducir un tercer nivel. Esto sucede cuando tiene lugar el efecto de curvatura.

El efecto de curvatura total se define según la ecuación 8.7.

$$c = Y_m - Y \quad \text{Ecuación 8.7}$$

Donde Y_m es el valor medio de la respuesta de los experimentos realizados en los puntos centrales e Y es el valor medio de las respuestas de los experimentos factoriales según las ecuaciones 8.8 y 8.9 respectivamente.

$$Y_m = \sum_{i=1}^k \frac{Y_i}{r} \quad \text{Ecuación 8.8}$$

$$Y = \sum_{i=1}^k \frac{Y_i}{N} \quad \text{Ecuación 8.9}$$

donde:

$r \equiv$ número de experimentos en los puntos centrales (réplicas).

$N \equiv$ número total de experimentos factoriales.

El intervalo de confianza viene determinado por la ecuación 8.10.

$$I.C. = \pm t \cdot s \cdot \left[\frac{1}{N} + \frac{1}{r} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 8.10}$$

8.1.6-. DISEÑOS COMPUESTOS: PLANIFICACIÓN.

Los efectos cuadráticos se obtienen mediante la planificación de un diseño compuesto central de experimentos.

Para realizar este tipo de planificación, se procede sumando la matriz del diseño factorial (2^k), $2 \cdot k + 1$ combinaciones más.

Para determinar los puntos estrella puede elegirse un valor de α , tal que los coeficientes de regresión sean ortogonales entre sí, con el fin de minimizar el error y conseguir un diseño rotacional.

Si se realizan r repeticiones de los experimentos correspondientes a las condiciones de trabajo en los puntos centrales, el número central de experimentos para un diseño compuesto central a dos niveles viene determinado por la ecuación 8.11.

$$N = 2^k + 2 \cdot k + r \quad \text{Ecuación 8.11}$$

Con esto se evita tener que añadir nuevos niveles, lo cual, daría lugar a una mayor complicación en los cálculos matemáticos del diseño.

8.1.7-. SUPERFICIES DE RESPUESTA.

Empleando este tipo de diseños, se puede ajustar los resultados obtenidos a una superficie de respuesta de segundo orden, en la que las variables independientes son los factores y la variable dependiente es la respuesta medida. El modelo al que se llega es el de la ecuación 8.2 donde se cumple que:

$$X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_m^2 = \alpha^2 = \text{cte.} \quad \text{Ecuación 8.12}$$

y además:

$$\alpha = 2^{(k/4)} \quad \text{Ecuación 8.13}$$

Los resultados experimentales se deben ajustar a una superficie cuadrática que se debe obtener mediante la utilización de análisis por regresión múltiple.

Para aplicar el método de las superficies de respuesta se debe proceder de la siguiente manera:

- 1-. Se varía cuidadosamente el valor de los factores que influyen sobre el proceso que se pretende estudiar.
- 2-. Se realizan las medidas de las respuestas entre los valores límites de operación que se fijaron en un principio.
- 3-. Los resultados obtenidos se analizan para determinar la forma de ajustar las variables con el fin de mejorar la respuesta medida.

La metodología de trabajo a emplear, se divide en dos grandes etapas:

- a) Etapa de primer orden: se parte de un modelo matemático de primer orden, se realiza un diseño factorial adecuado, se ajustan los datos y se representan las superficies de respuesta, determinando la dirección de la máxima pendiente.
- b) Etapa de segundo orden: se parte de un modelo matemático de segundo orden, se realiza un diseño compuesto central, se ajustan los datos obtenidos y se representan gráficamente las superficies de respuesta. Analizando los resultados obtenidos se llega a la respuesta óptima.



Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.

INGENIERO QUÍMICO.

CURSO ACADÉMICO 2002 / 03

TRABAJO FIN DE CARRERA:

INVESTIGACIÓN

***ESTUDIO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE
ACEITE VEGETAL CON METANOL.***

AUTOR: **Aliseda Montero, Rodrigo.**
DIRECTORES: **Vicente Crespo, Gemma.
Rupérez Sastre, Begoña.**