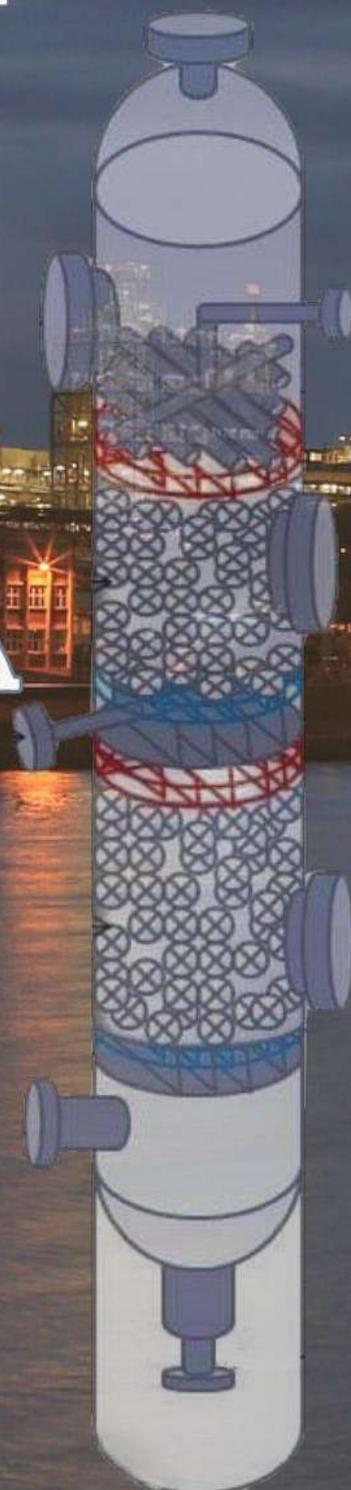
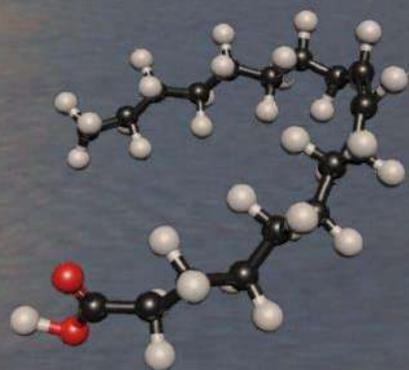


# TRABAJO FINAL

## INGENIERÍA QUÍMICA

### DISEÑO DE UNA PLANTA DE ÁCIDOS GRASOS PARA LA REUTILIZACIÓN Y VALORIZACIÓN DE LA GRASA VACUNA





RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

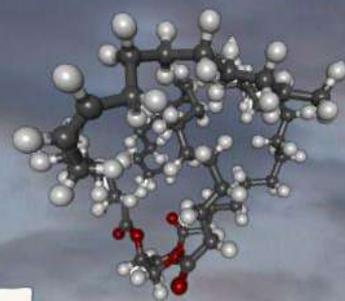
A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



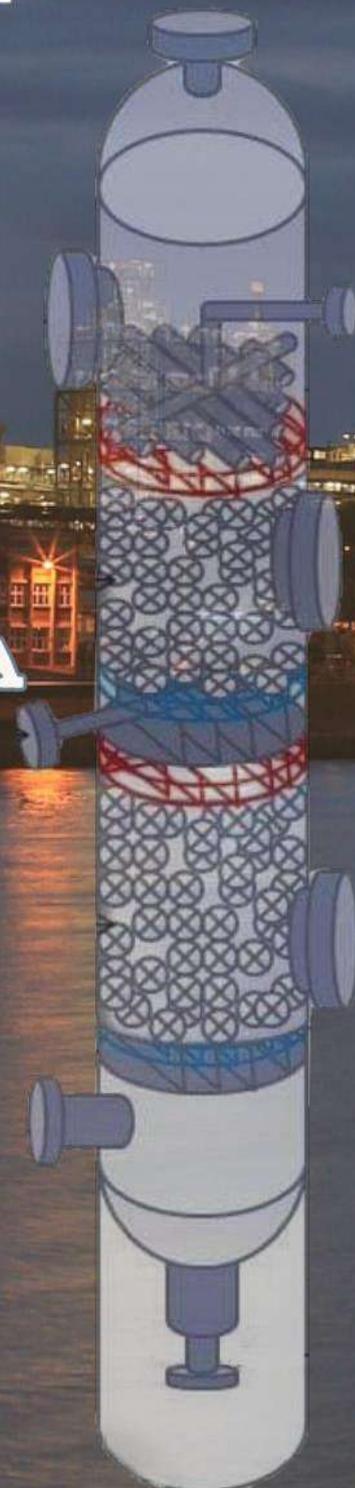
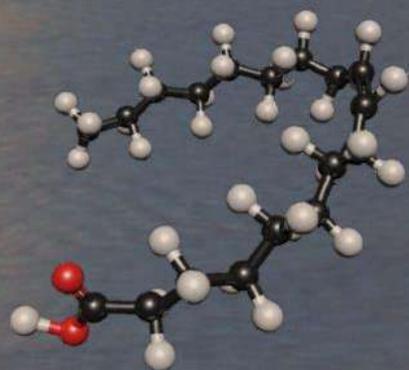
Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

# TRABAJO FINAL

## INGENIERÍA QUÍMICA



### DISEÑO DE UNA PLANTA DE ÁCIDOS GRASOS PARA LA REUTILIZACIÓN Y VALORIZACIÓN DE LA GRASA VACUNA





# AGRADECIMIENTOS

A la **Dra. Patricia Haure** (QEPD): Fue un honor ser parte de la última generación de alumnos que pudo aprender junto a la excelente docente, investigadora y persona que era Patricia.

**A la Dra. Laura Fasce**

**Al Ing. Esteban Rubertis**

**A la Ing. Abigail Araujo**

# DIRECTORES

**Dr. Ezequiel Soulé**

**Ing. Julieta Castañer**

**Ing. Manuel García de la Mata**

**Dra. Norma Marcovich**



# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>Objetivos</b>	13
<b>1.1 Introducción</b>	13
<b>1.2 Materia Prima</b>	14
1.2.1 Sebo vacuno	14
1.2.2 Pretratamiento y calidad del sebo vacuno	15
1.2.3 Mercado del Sebo vacuno	16
1.2.4 Ventajas y Desventajas	18
<b>1.3 Ácidos grasos</b>	19
1.3.1 Usos de los ácidos grasos fraccionados	20
1.3.2 Mercado de los ácidos grasos	23
1.3.3 Productores de ácidos grasos	25
1.3.4 Potenciales Clientes	26
1.3.5 Precio de venta de los AG	27
1.3.6 Alcance de la venta de AG	27
<b>1.4 Monoglicéridos y Diglicéridos</b>	27
1.4.1 Principales usos y características deseables	29
1.4.2 Mercado de los emulsificantes	30
<b>1.5 Proceso productivo</b>	32
1.5.1 Tratamiento de la materia bruta (sebo en rama)	32
1.5.2 Producción de Ácidos grasos	35
1.5.2.1 Hidrólisis Colgate-Palmolive-Peet and Emery no catalítica	35
1.5.2.2 Proceso Twitchell	36
1.5.2.3 Hidrolisis enzimática	36
1.5.2.4 Hidrólisis mediante proceso Batch	37
1.5.2.5 Otras alternativas	37
1.5.2.6 Sistema de purificación de los AG (Destilación)	38
1.5.3 Concentración de glicerol.	39
1.5.4 Producción de monoglicéridos/diglicéridos	39
1.5.4.1 Producción por catálisis homogénea	39
1.5.4.2 Producción por catálisis heterogénea.	41
1.5.4.3 Producción por catálisis enzimática	43
<b>1.6 Selección preliminar del proceso</b>	43
<b>1.7 Marco Legal</b>	44
1.7.1 Restricciones de los productos:	45
<b>1.8 Definición de los cortes de AG y de la mezcla monoglicéridos/diglicéridos</b>	46
<b>1.9 Rendimiento máximo de AG posible de la planta</b>	47

<b>1.10 Locación</b>	49
<b>1.11 Definición de la capacidad de la planta</b>	52
<b>1.12 Justificación preliminar del proyecto</b>	53
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>Objetivos</b>	56
<b>2.1 Selección de la Reacción Química</b>	56
2.1.1 Análisis Termodinámico cualitativo	57
2.1.1.1 Reacción de hidrólisis de la grasa	57
2.1.1.2 Reacción de glicerólisis de triglicéridos	59
2.2.2 Análisis cinético cualitativo	62
2.2.2.1 Reacción de hidrólisis de la grasa	62
2.2.2.2 Transesterificación de los triglicéridos con glicerina.	65
<b>2.3 Elección de las vías de reacción</b>	69
2.3.1 Definición de las condiciones del proceso	70
<b>2.4 Selección de las etapas de purificación.</b>	71
2.4.1 Pretratamiento del sebo en rama	71
2.4.2 Purificación de ácidos grasos	73
2.4.3 Purificación del agua dulce	74
2.4.4 Purificación de monoglicéridos	75
<b>2.5 Efectividad general del proceso</b>	75
2.5.1 Disponibilidad	76
2.5.2 Producto Conforme	77
2.5.3 Performance	78
2.5.4 Capacidad instantánea de la planta	78
<b>2.6 Balances de Masa Globales</b>	79
2.6.1 Balances de masa para la capacidad instantánea de procesamiento de MP	79
2.6.1.1 Balances de masa para el pretratamiento.	79
<b>2.7 Cantidad de sub plantas/subsistemas</b>	84
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>Objetivos</b>	87
<b>3.1 Modelado de los reactores</b>	87
<b>3.2 Diseño del reactor de hidrólisis</b>	87
3.2.1 Validación del modelo	90
3.2.2 Balances de masa en la torre	95
3.2.3 Cálculo de los coeficientes de transferencia de masa en la torre	99
3.2.4 Balances de energía en la torre	104
3.2.4.1 Estimación de la Entalpia de Reacción	104

3.2.4.2 Perdida de calor del reactor	109
3.2.4.3 Inclusión del balance de energía	113
3.2.5 Pre-calentamiento de las corrientes de entrada	114
3.2.6 Resolución numérica de la torre contracorriente (“Zona II”)	118
3.2.7 Sistemas de control en la torre	124
<b>3.3 Diseño del reactor de glicerólisis</b>	<b>125</b>
3.3.1 Modelo cinético	126
3.3.2 Balances de masa para la glicerólisis	131
3.3.3 Balance de energía	133
3.3.4 Resolución del balance de masa	134
3.3.5 Estimación del coeficiente global de transferencia de calor	139
3.3.6 Estimación de la potencia consumida	140
3.3.7 Resolución del balance de energía	140
<b>3.5 Posibles mejoras a realizar</b>	<b>142</b>
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>Objetivos</b>	<b>144</b>
<b>4.1 Purificación de ácidos grasos</b>	<b>146</b>
4.1.1 Separación del agua mediante destilación Flash	146
4.1.2 Separación del Ácido Palmítico	153
4.1.2.1 Destilación por método corto	154
4.1.2.2 Destilación por método riguroso: Opciones a tener en cuenta.	156
4.1.2.3 Destilación por método riguroso: Selección de la mejor opción.	161
4.1.2.4 Destilación por método riguroso: Diseño y análisis del equipo seleccionado.	162
4.1.2.4 Destilación por método riguroso: Selección del sistema de vacío.	172
4.1.2.4 Destilación por método riguroso: Resumen general del proceso.	175
4.1.3 Cristalización de ácidos grasos saturados e insaturados	176
4.1.3.1 Balances de masa para la cristalización	178
4.1.3.2 Diseño de cristalizadores	184
4.1.3.3 Diseño de filtros rotativos	187
<b>4.2 Purificación de la glicerina</b>	<b>190</b>
<b>4.3 Decantador de glicerol</b>	<b>195</b>
<b>4.4 Centrifugación</b>	<b>201</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>Objetivos</b>	<b>204</b>
<b>5.1 Introducción</b>	<b>204</b>
<b>5.2 Integración energética</b>	<b>205</b>
5.2.1 Análisis PINCH	206

5.2.1.2 Red de intercambiadores	213
5.2.2 Torre de enfriamiento de agua	216
5.2.3 Equipo de refrigeración para los cristalizadores	221
5.2.4 Necesidad de corrientes auxiliares calientes. Caldera de la planta	227
<b>5.3 Equipos auxiliares</b>	229
5.3.1 Transporte de sólidos	229
5.3.2 Trituradora	231
5.3.2 Bomba de sebo	232
5.3.3 Fundidora	233
5.3.4 Separación del chicharrón	235
5.3.5 Prensa de Chicharrón	236
5.3.6 Tanques de mezclado (Desgomado)	237
5.3.7 Centrifugación	238
5.3.8 Bombas de alta presión (Bombas críticas de la planta)	239
<b>5.4 Consumo eléctrico de la planta</b>	242
<b>5.5 Consideraciones finales</b>	243
<b>CAPÍTULO 6</b>	
<b>Objetivos</b>	246
<b>6.1 Capex</b>	246
6.1.1 Inversión en equipos	246
6.1.2 Inversión directa e indirecta	249
6.1.3 Terreno	251
6.1.4 Inversión fija total	255
<b>6.2 Costos de producción</b>	255
6.2.1 Costos Variables	256
6.2.1.1 Costo de Materia Prima	256
6.2.1.2 Costos de envases	258
6.2.1.3 Costos de Mano de Obra	260
6.2.1.4 Costo de supervisión	262
6.2.1.5 Costo de servicios	262
6.2.1.5.1 Costo de Energía Eléctrica	262
6.2.1.5.2 Costo de agua	263
6.2.1.5.3 Costo de Gas Natural Comprimido	264
6.2.1.6 Costo de Mantenimiento	265
6.2.1.7 Costo de suministros	265
6.2.1.8 Costo de Laboratorio	266
6.2.1.9 Costo de regalías y patentes	266
6.2.2 Costos Fijos	266
6.2.2.1 Costo de Depreciación	266
6.3.2.2 Costo de impuestos	267

6.2.2.3 Costo de seguros	267
6.2.2.3 Costo de venta y distribución	267
6.2.2.4 Costo de Dirección y Administración	269
6.3.2.4 Costo de Investigación y Desarrollo.	269
6.2.3 Costos totales	269
<b>6.3 Cuadro de Usos y Fuentes de Fondo</b>	<b>271</b>
6.3.1 Capital de Trabajo	271
6.3.2 Beneficio Neto Antes de Impuestos y tasa impositiva	271
<b>6.4 Rentabilidad del Proyecto</b>	<b>272</b>
6.4.1 Método de la tasa interna de retorno	273
6.4.2 Método del tiempo de repago	274
6.4.3 Análisis de sensibilidad	276
<b>6.5 Cronograma de trabajo</b>	<b>277</b>
<b>6.7 Conclusión</b>	<b>278</b>
<b>CAPÍTULO 7</b>	
<b>Objetivos</b>	<b>281</b>
<b>7.1 Introducción</b>	<b>281</b>
<b>7.2 Principales mecanismos de daño</b>	<b>282</b>
7.2.1 Corrosión	282
7.2.1.1 Corrosión generalizada	283
7.2.1.2 Corrosión bajo Aislación (CUI)	283
7.2.1.3 Picaduras (corrosión localizada)	284
7.2.1.4 Corrosión galvánica	285
7.2.1.5 Corrosión - Erosión	286
7.2.2 Creep (o Termofluencia)	286
7.2.3 Fisuras	287
<b>7.3 Mecanismos de daño en el proyecto</b>	<b>288</b>
7.3.1 Mitigación	289
<b>7.4 Ensayos no destructivos (END)</b>	<b>290</b>
7.4.1 Inspección visual	290
7.4.2 Partículas magnetizables	291
7.4.3 Líquidos Penetrantes	292
7.4.4 Ultrasonido	292
7.4.5 Radiografía	294
7.4.6 PEC (Corrientes Inducidas)	295
7.4.7 Flujo Magnético Disperso	295
<b>7.5 Inspección basada en Riesgo (RBI)</b>	<b>296</b>
7.5.1 RBI Cualitativo	297
7.5.2 RBI Semi-cuantitativo	303

<b>7.6 Inspección por Normas API</b>	307
7.6.1 API 510	308
7.6.2 API 570	310
7.6.2.1 API 570: Puntos de inspección críticos	310
7.6.2.2 API 570: Frecuencias de Inspección	313
<b>7.7 API 579: Aptitud para el servicio (Fitness for Service, FSS)</b>	314
7.7.1 API 579: Parte 3	315
7.7.1 API 579: Parte 10	318
<b>CAPÍTULO 8</b>	
<b>8.1 Introducción</b>	321
<b>8.2 Descripción general del armado del reactor</b>	321
8.2.1 Obtención de las principales partes del reactor	321
8.2.2 Montaje del tanque agitado	325
<b>8.3 Puesta en marcha del reactor</b>	328
<b>8.4 Análisis de DTR</b>	329

**IMPORTANTE ANTES DE COMENZAR A LEER:** Siendo que a lo largo del proyecto se realizarán cálculos, se deja en claro que se utilizará la notación ingenieril para los mismos. Es decir que el separador decimal será el punto (.) para todos los capítulos menos el capítulo 1 y el capítulo 6. En estos últimos, al tratar del estudio de mercado y análisis económico, y al fin de evitar confusiones, el separador decimal será la coma (,) y el punto (.) servirá como separador de miles.

Queda el lector debidamente avisado.

# **CAPÍTULO 1**

## **ANÁLISIS DE MERCADO**



## Objetivos

- Definir el alcance y describir el proyecto a elaborar
- Describir en forma resumida los procesos necesarios
- Presentar un estudio de mercado que permita justificar preliminarmente el proyecto
- Describir los usos y aplicaciones de los productos

### 1.1 Introducción

En los últimos años se ha hecho más y más evidente la crisis ambiental que la humanidad ha generado, principalmente por consecuencia de considerar al medio ambiente tanto como una fuente ilimitada de recursos, como un sumidero de desechos. En efecto, si se planteara un balance de masa cualitativo, es claro que se está extrayendo recursos de la naturaleza con una mayor velocidad de la que se renuevan.

“Siguiendo a Einstein no podríamos resolver los problemas pensando de la misma manera que cuando los creamos. Es necesario entonces un cambio paradigmático: reemplazar el actual paradigma por uno nuevo que permita encajar mejor las anomalías, las ideas y las novedades en una nueva narración general.

Hacia fines de los ochenta surge el concepto de “desarrollo sustentable” que conceptualiza la necesidad de desarrollo para satisfacer nuestras necesidades presentes sin perjuicio de las generaciones futuras, teniendo en cuenta el ambiente, la sociedad y la economía, pilares fundamentales de la sustentabilidad y sostenibilidad” <sup>[1.1]</sup>

La tendencia por la cual se está optando es la de tratar de dejar atrás el pensamiento tradicional, en el cual a partir de una materia prima se genera uno o más productos y residuos, sin considerar como valiosos a estos últimos. Y es que se ha demostrado que la fabricación de ciertos productos es viable utilizando como materia prima un desecho. Un ejemplo típico de la actualidad es la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado (AVU).

Esta reutilización de material entra en el marco de la llamada “economía circular”, la cual considera que todos los elementos cumplen una función de forma continua y son reutilizados. Si bien puede verse el gran campo de aplicación de esta corriente, la misma es relativamente nueva, por lo que el desarrollo de procesos “verdes” se encuentra más avanzado en ciertas ramas de la industria que en otras.

El presente trabajo se enfocará en el sector de la oleoquímica. Se propondrá el diseño de una planta capaz de producir ácidos grasos (AG) fraccionados a partir del sebo vacuno,

aprovechando la glicerina que se genera en la reacción para la formación de una mezcla de monoglicéridos (MG) + diglicéridos (DG).

## 1.2 Materia Prima

### 1.2.1 Sebo vacuno

Hace más de 5000 años que se utilizan grasas animales como materia prima para la producción de oleoquímicos. Las primeras civilizaciones utilizaban dichas grasas para la manufactura de jabones, medicinas, lubricantes y cosméticos.

Las grasas animales son lípidos que componen el tejido adiposo de diferentes especies tales como el ganado bovino, ovino, porcino y caprino. Básicamente son subproductos de la industria de la carne. Aproximadamente alrededor de un 50 % del animal utilizado para la producción de carne para consumo humano es transformado en subproductos (Tabla 1.1). El procesamiento de dichos subproductos conlleva a un incremento en el valor del animal, y se genera un impacto positivo en el medio ambiente por la reducción del desecho producido.

Tabla 1.1. Porcentaje promedio de carne y subproductos en diferentes especies. <sup>[1.41]</sup>

Animal	Consumo humano (%)	Subproductos (%)
Pollo	68	32
Cerdo	62	38
Res	54	46
Oveja/Cabra	52	48

La manteca de cerdo y el sebo vacuno constituyen a las dos principales grasas de origen animal producidas, ambas están compuestas esencialmente de tres componentes: agua, proteína y grasa.

Para la realización del presente trabajo se decidió utilizar como materia prima grasa vacuna proveniente de la industria frigorífica y de las carnicerías.

El sebo es una fuente importante de materia prima para la obtención de ácidos grasos, conteniendo principalmente ácido oleico, esteárico y palmítico. El contenido estimado de sebo en rama en un bovino es de un 4%. <sup>[1.41]</sup>

Se define como sebo en rama o sebo, a la grasa extraída del bovino sin pretratamiento, es decir, al obtenido directamente del frigorífico o carnicería. Por otro lado, el sebo purificado es aquel derivado del sebo en rama una vez pretratado.

## 1.2.2 Pretratamiento y calidad del sebo vacuno

La clasificación más común del sebo es entre sebo comestible y no comestible. La diferencia entre ambos se basa en consideraciones regulatorias e higiénicas. Se considera como sebo comestible al derivado de animales que se encuentran en estado de buena salud en el momento del sacrificio. La producción de este tipo de sebo debe realizarse bajo condiciones higiénicas y una constante supervisión reguladora. A diferencia del sebo comestible, el no comestible es clasificado y comercializado de acuerdo a diferentes propiedades químicas y físicas, tales como punto de fusión, color, contenido de ácidos grasos libres, humedad. <sup>[1.2]</sup>

El proceso de purificación se resumirá más adelante, pero es relevante mencionar que las etapas dependen del producto deseado. Para el tratamiento de la grasa vacuna, usualmente, se observan las siguientes etapas

- Desgomado
- Blanqueamiento
- Desodorización
- Neutralización

Un análisis de calidad es primordial para lograr una elevada eficiencia y asegurar la calidad del producto. Diversos factores físico-químicos deben ser establecidos para evaluar la misma:

**Índice de acidez:** se define como el número de miligramos de hidróxido de sodio requeridos para neutralizar la acidez libre por gramo de muestra. A menudo el resultado se expresa como el porcentaje de ácido oleico presente en la muestra. <sup>[1.3]</sup> Indica la condición y aptitud para el consumo del sebo.

**Índice de Yodo:** es la cantidad de miligramos de yodo que se puede combinar con un gramo de grasa, el mismo indica el grado de insaturación de la grasa (proporción de dobles enlaces). <sup>[1.1]</sup>

**Índice de saponificación:** Se define como la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) que se necesita para saponificar completamente un gramo de grasa. Está relacionado de forma inversa con el peso molecular de la grasa. <sup>[1.3]</sup>

**Índice de peróxido:** Se expresa en mmol de yodo/ kg de grasa, los cuales son equivalentes a los hidroperóxidos presentes en el triglicérido. Se utiliza para determinar la ranciedad del sebo causada por la oxidación. <sup>[1.4]</sup>

**Punto de fusión:** temperatura de cambio de estado sólido a estado líquido.

### 1.2.3 Mercado del Sebo vacuno

El sebo constituye aproximadamente al 35,4% de la producción total de grasa en la producción de grasa animal y alrededor del 4,4 % de la producción mundial de grasas y aceites. <sup>[1.5]</sup>

El reporte “Global Tallow Production” brinda información de la producción de sebo global en el periodo 2007-2010. La producción se encuentra liderada por Estados Unidos con un 42,1 % de sebo generado (Figura 1.1). En los datos proporcionados hay un incremento global de un 0,5% anual para el año 2010. <sup>[1.6]</sup>

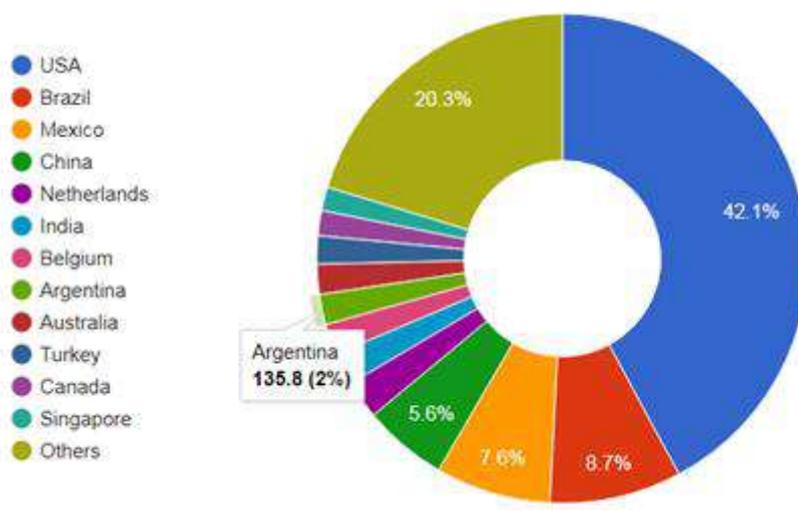


Figura 1.1. Producción de sebo por país año 2010.

En el año 2019, en Argentina, 13 millones de vacas fueron faenadas. <sup>[1.7]</sup> Sabiendo que el 4% del peso de la vaca es grasa, se concluye que anualmente produce 206.617 toneladas de sebo vacuno. Esa proporción pertenece al 2% de lo que se produce mundialmente. La provincia de Buenos Aires es fundamental para la obtención de sebo vacuno pues concentra la mayor parte del ganado (Figura 1.2).

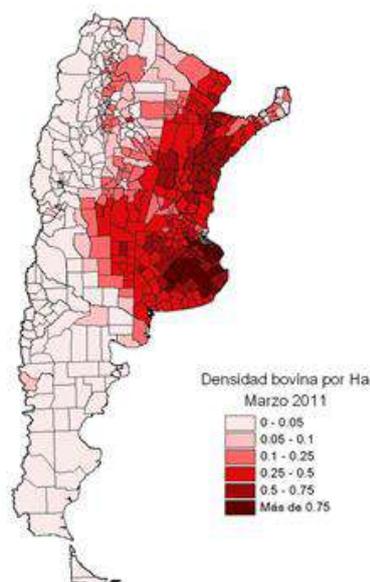


Figura 1.2. Densidad bovina por hectárea. (Fuente: Sistema de Gestión Sanitaria - Coordinación de Campo - Dirección Nacional de Sanidad Animal - SENASA)

En una nota para la agencia Télam, el gerente general de la Cámara de Subproductos Ganaderos, Daniel Di Pardo, aseguró:

“La Argentina va a crecer en este proceso de reciclado de desperdicios, porque la demanda de carne hace que se empiecen a producir animales más pesados. Y al ser más grande el animal hay más subproductos para reciclar”,

Según las proyecciones de la cámara se estima que en el 2020 se reciclarán 2 millones de toneladas de desechos vacunos. <sup>[1.8]</sup> Este avance resulta favorable para el proyecto pues implica mayor disponibilidad de materia prima, estimando un menor costo.

Mataderos, frigoríficos y carnicerías son los proveedores de sebo en rama. En ellos se generan excedentes a la hora de despostar y acondicionar la carne para su venta al público. A esto se le agregan las exigencias del cliente que solicitan carne con el menor contenido de grasa posible.

Existen los denominados “Seberos” quienes se encargan de la recolección de los desechos generados por las carnicerías. Como se trata de un residuo considerado peligroso, no puede ser arrojado a los contenedores de basura por lo que los carniceros no manejan el precio del mismo. Por cada kilo de sebo reciben centavos o, en su mayoría, lo entregan gratis.

El sebo tratado es considerado como un commodity, es decir, tiene un valor internacional. Sin embargo, en los últimos años su valor se vio afectado negativamente. Este impacto se debe

a que algunas industrias decidieron reemplazarlo por una materia prima más económica como es el aceite de palma.

Debido al gran porcentaje de sebo producido, se tomarán como principales proveedores de materia prima a los comercios con venta al mostrador y a los frigoríficos.

En la nota “La mafia de la "grasa": el negocio de los desperdicios que mueve millones de pesos”<sup>[1.9]</sup> se menciona que en año 2014 el kilo de grasa vacuna era vendida a \$0,7 (pesos argentinos). Sin embargo, en la actualidad este precio es bastante mayor. Para conocer el mismo se realizó un relevamiento primario que se encuentra expuesto en el capítulo 6 de este trabajo (\$4/Kg). Esto da un equivalente de que, en la actualidad un carnicero recibe 46,76 USD por tonelada de sebo en rama.

Se estima que una carnicería promedio desecha entre 120 y 130 kg por día de grasa<sup>[1.9]</sup>. Para fines prácticos se considera que todo el residuo obtenido de las mismas se encuentra libre de hueso. Por otro lado, es posible transportar hasta 2 toneladas de desecho en un camión considerado estándar.<sup>[1.9]</sup> La cantidad de camiones necesarios dependerá tanto como de la proporción de materia prima para la industria, como de la distribución de los comercios en la zona de interés para la recolección.

## 1.2.4 Ventajas y Desventajas

El uso de sebo vacuno como materia prima para la producción de AG presenta como beneficios principales:

- Bajo costo de materia prima. Además, cuanto más próximo se encuentre a la fuente de generación los costos de transporte serán menores.
- Gran disponibilidad de sebo vacuno debido a que se genera como subproducto de una de las actividades principales del país.
- Es amigable para el medio ambiente pues se reduce el desecho generado en la faena.

Entre las desventajas se puede destacar lo siguiente:

- Es necesario un buen almacenamiento y pretratamiento. “El sebo de ganado vacuno es un material orgánico compuesto principalmente de tejido lipídico, el cual, si no es tratado adecuadamente, puede llegar a convertirse en un peligroso material infeccioso”<sup>[1.10]</sup>
- El procesamiento de los subproductos animales siempre incluye una etapa de tratamiento térmico (fundición) en comparación con los aceites vegetales.

## 1.3 Ácidos grasos

Los ácidos grasos (AG) son un grupo de ácidos carboxílicos, los cuales están constituidos por largas cadenas alifáticas. Si bien la definición es general, y en un principio abarca diversas longitudes de cadena carbonadas, es relevante mencionar que la mayoría de los AG poseen entre 4 y 22 carbonos; siendo la cadena de 18 carbonos la más común. En la Figura 1.3 se puede observar una lista de los mismos.

Una posible clasificación para estos ácidos es la de saturados o insaturados, acorde a la cual los mismos se subdividen en si poseen algún enlace doble C-C (insaturado), o ningún enlace doble (saturados). Para los AG la nomenclatura IUPAC no suele utilizarse, sino que se los nombra por su denominación histórica o comercial.

Nombre Común	Nombre Sistemático	Símbolo	Estructura
Ácido laurico	Ácido n-dodecanoico	C12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Ácido mirístico	Ácido n-tetradecanoico	C14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ácido palmítico	Ácido n-hexadecanoico	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido palmitoleico	Ácido cis-9-hexadecanoico	C16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido esteárico	Ácido n-octadecanoico	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido oleico	Ácido cis-9-octadecenoico	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linoleico	Ácido cis-, cis-9,12-octadecadienoico	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
Ácido linolénico	Ácido cis-, cis-, cis-9,12,15-octadecatrienoico	C18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Ácido araquídico	Ácido n-icosanoico	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Ácido gadoleico	Ácido cis-9-icosanoico	C20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Ácido araquidónico	Ácido cis-, cis-, cis-, cis-5,8,11,14-octadecatrienoico	C20:4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Ácido behénico	Ácido n-docosanoico	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Ácido erúico	Ácido cis-15, doicosenoico	C22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
Ácido lignocérico	Ácido n-tetracosanoico	C24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
Ácido nervónico	Ácido cis-15, tetracosenoico	C24:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$

Figura 1.3. Nomenclatura de los ácidos grasos.

La producción de AG puede realizarse a partir de diversas materias biodegradables, y si bien más adelante se discutirá sobre las alternativas para la producción, usualmente los mismos suelen obtenerse a partir de la hidrólisis (catalizada o no) de triglicéridos. En esta reacción las grasas se rompen dando lugar a los ácidos grasos.

Los triglicéridos (TG) son, en esencia, moléculas resultantes de la esterificación de glicerina y 3 moléculas de AG. Es la forma natural de almacenar a los AG. Claro que los TG varían acorde a la materia prima que se seleccione, y consecuentemente se alteran los productos de reacción (AG) que se obtengan. El esquema de reacción es el que se observa en la Figura 1.4.

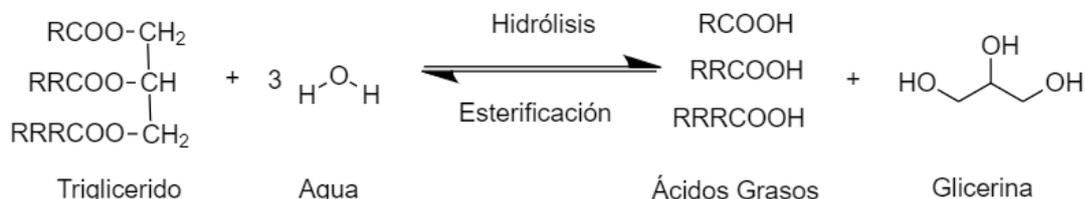


Figura 1.4. Reacción de obtención de AG simplificada.

Es por esto que el producto de reacción dependerá de la sustancia donde se parta. En la tabla 1.2 se listan algunos AG y sus fuentes de obtención:

Tabla 1.2. Materias primas según los AG.

Ácido Graso	Materia prima
Ácido Mirístico	Aceite de palma / Aceite de coco
Ácido Palmítico	Aceite de palma / Aceite de coco / semilla de algodón / Sebo
Ácido Estearico	Aceite de palma / Aceite de coco / Manteca de cacao / Sebo
Ácido Oleico	Aceite de palma / Aceite de coco / Semilla de algodón / Sebo / Oliva
Ácido Linoleico	Sésamo / Soja / Girasol

### 1.3.1 Usos de los ácidos grasos fraccionados

En términos generales los AG pueden encontrar diversas utilidades, entre ellas:

1. **Tratamiento para superficies:** Los AG pueden ser fundidos y usados para tratamiento de maquinaria y materiales. De esta manera previenen la oxidación, adhesiones o absorción de humedad. También se utilizan con ceras y resinas para mejorar las propiedades protectoras de los materiales crudos y productos terminados.

[1.11]

2. **Industria del Jabón:** Es la aplicación más frecuente de los AG. Los mismos se utilizan para generar geles, jabones y otros productos de limpieza (entre ellos detergentes).  
[1.11]
3. **Emulsionantes:** Funcionan a su vez como emulsionantes debido a la modificación que producen en la tensión superficial de la solución. Las soluciones que se forman sirven para el pulido, aislamiento o revestimiento de superficies. Aquí es donde destacan los ácidos grasos obtenidos del sebo vacuno ya que, debido a su alta composición en AG de 18 Carbonos, otorgan una pasta con más consistencia.<sup>[1.11]</sup>
4. **Aditivos en plásticos:** Se utilizan para la producción de plásticos que requieren de relativamente baja temperatura. Los AG se emplean como aditivos para aumentar la fluidez y la lubricación, los cuales disminuyen los costos de energía de la producción.  
[1.11]
5. **Repelentes - Productos Fitosanitarios:** Es también utilizado como repelente de roedores y otros animales. Aquí también destacan los AG provenientes del sebo vacuno. El sebo posee un alto contenido de ácido estérico, el cual es desprendido naturalmente por la descomposición de la grasa animal. Los animales asocian esto con la muerte y por eso se alejan. También se utilizan como protectores para las hojas de las plantas, evitando que el agua se adhiera a ellas y generando así que se quemen con el sol.<sup>[1.11]</sup>

Visto de otra forma, las principales industrias que lo utilizan son:



Figura 1.5: Principales usos en la industria. (Fuente:Grandview Research)<sup>[1.15]</sup>

El sebo vacuno es especialmente rico en tres AG: el ácido esteárico, el ácido palmítico y el ácido oleico (la figura 1.5 muestra la composición de los ácidos en el sebo purificado, es decir,

luego del pretratamiento). Los ácidos con composición minoritaria no serán producidos de forma fraccionada, ya que se estima que el costo de separación y purificación de los mismos será mayor que el ingreso que estos provean.

Dado que este proyecto se centrará en los tres ácidos antes mencionados, es conveniente ver en qué sector destaca cada uno de ellos, de forma de encontrar los nichos más importantes en el mercado. En la Tabla 1.3 se observan más aplicaciones de cada uno de ellos:

1. **Ácido oleico:** Se utiliza principalmente en el sector de los emulsionantes, lubricantes y/o aglutinantes.
2. **Ácido esteárico:** Dada su característica de ser completamente inocuo, es especialmente utilizado en la industria cosmética (para fabricación de jabones y velas) y en la industria farmacéutica.
3. **Ácido palmítico:** Las principales aplicaciones yacen en la utilización de este ácido como materia prima en la industria cosmética, del jabón y también como emulsificante en la industria alimenticia.

Tabla 1.3. Aplicaciones industriales de los AG (Fuente: Mateos S.L)

Ácido graso	Aplicaciones
Ácido oleico	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Materia prima para producción de geles y jabones.</li> <li>● Mejora la efectividad de herbicidas, fungicidas y nutrientes foliares.</li> <li>● Emulsionante para pinturas, barnices y resinas.</li> </ul>
Ácido esteárico	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Catalizador de la reacción de vulcanización del caucho.</li> <li>● Antioxidante, antiadherente y anti humectante de diversas superficies.</li> <li>● Favorece la fluidez y lubricación en extrusoras y moldes.</li> <li>● Estabiliza emulsiones y es espesante. Además, otorga toques</li> </ul>

	<p>suaves y refrescantes a la piel.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Repelente de roedores</li> </ul>
Ácido palmítico	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Materia prima para la fabricación de jabones.</li> <li>● Se lo utiliza en la cosmética para fabricación de maquillajes o suavizantes</li> <li>● Útil en la elaboración de inhibidores de hongos.</li> </ul>

Viendo los sectores más importantes para los AG se decide que:

- El ácido oleico producido será vendido como emulsionante.
- El ácido esteárico, si bien destaca fuertemente para uso cosmético y uso farmacéutico, se decide venderlo para la primera siendo que para uso de fármacos la pureza del ácido debe ser muy alta. Además, el caudal de productos en esta última se estima que es bastante menor al caudal pensado para la planta.
- Finalmente, el ácido palmítico también se lo destinará a la cosmética, pudiendo incluso compartir clientes.

Las especificaciones técnicas serán discutidas sobre los últimos apartados de este capítulo.

### 1.3.2 Mercado de los ácidos grasos

De acuerdo al reporte económico '*Global Oleochemicals Market Report and Forecast 2020-2025*<sup>[1.12]</sup>, el mercado mundial de los oleoquímicos se encuentra liderado principalmente por los alcoholes y los AG.

El Pacífico asiático lidera la producción global con un 40% de la misma. Con el actual aumento en la concientización ambiental, la demanda de oleoquímicos de origen natural viene a su vez en crecimiento, generando un impacto muy positivo en el mercado.

Acorde a la información de la empresa "LMC International"<sup>[1.13]</sup>, se resumen la producción (Figura 1.7) y el consumo a nivel global (Figura 1.6).

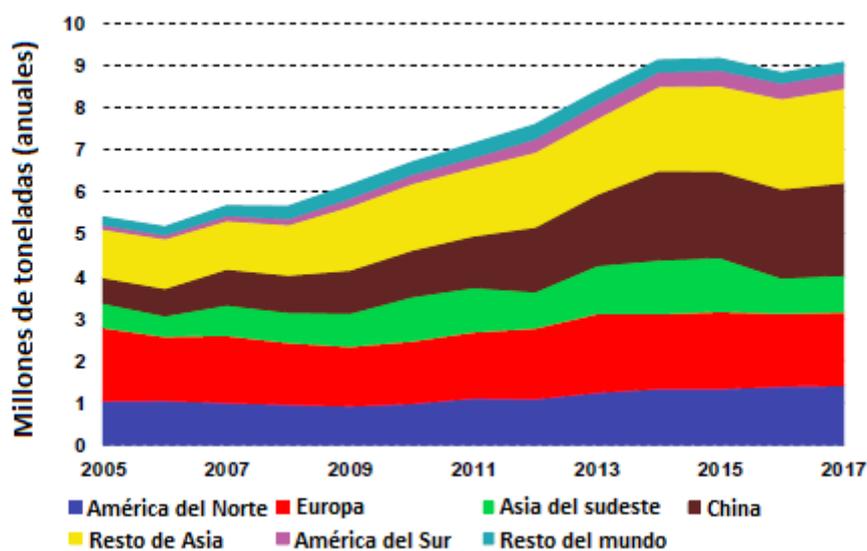


Figura 1.6. Consumo de AG por región (Fuente: LMC International).

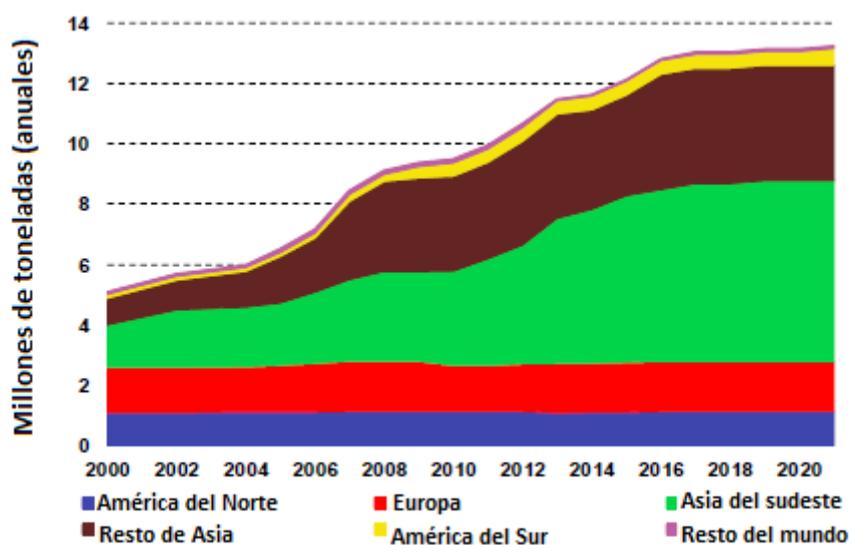


Figura 1.7. Producción de AG por región. (Fuente: LMC International)

Es evidente que tanto la demanda como la oferta de los AG vienen en aumento, lo cual no es poco relevante a la hora de analizar y justificar la factibilidad del proyecto propuesto. No obstante, puede resultar de mayor interés profundizar sobre el mercado de ácido oleico, esteárico y palmítico; siendo los principales productos finales.

- **Ácido palmítico:** En cuanto al ácido palmítico, la región del Sudeste de Asia lidera la producción con unas 135.373 toneladas métricas (MT) en 2016, seguido por China en segundo lugar. La producción global de este AG ha sufrido un aumento del 21,4% en el período 2012-2016 (de 166.874 MT a 202.653 MT). El principal cliente es Europa con un 33,5% de la producción global en 2016, seguido por China con un 28,3%. Se estima que este mercado estará valuado en 2025 en unos 260 millones U\$. Si se tiene en cuenta que en 2017 el valor fue de 210 millones U\$, el aumento que se espera es de unos 23,8%, a una tasa de crecimiento anual compuesta de aproximadamente 2,5%. <sup>[1.14]</sup>
- **Ácido esteárico:** Por su parte el ácido esteárico fue valuado en 2018 en 8,47 mil millones U\$, proyectándose para 2024 un valor de 11,5 mil millones U\$, a una tasa de crecimiento anual compuesta de aproximadamente 6%. <sup>[1.15][1.19]</sup>
- **Ácido oleico:** En el 2015 la producción global alcanzó los 7,69 millones de toneladas métricas, estimándose que para 2020 la producción crecerá un 5% por año. Los consumidores principales son Europa, América del Norte y Japón, con un 65% de la producción total. <sup>[1.18]</sup>  
El mercado, cotizado el año pasado en 3,97 mil millones U\$, se predice que crecerá a una tasa de 4,1% anual, hasta alcanzar los 5,06 mil millones U\$ en 2024. <sup>[1.16]</sup>

### 1.3.3 Productores de ácidos grasos

Entre los principales productores internacionales se encuentran:

- P&G Chemicals - Alemania
- Wilmar International LTD
- Kuala Lumpur Kepong (KDK)
- IOI Corporation
- BASF
- Lipo Chemicals
- Musim Mas Holdings LTD
- Cailà & Pares

Por su parte, los productores de origen nacional son:

- Materia Hnos - Buenos Aires (Intendente Camusso 1364, MDQ, Buenos Aires)
- Advanced Organic Materials - Buenos Aires (Parque industrial de Pilar)
- R.A.A.M S.R.L- Buenos Aires (Irala 413, Lavallol)

Un punto importante a destacar es notar los pocos productores de AG fraccionados en el país; de hecho, el sector está casi monopolizado. A pesar de la presencia de esta competencia, como se ha mencionado anteriormente, el mercado está en crecimiento constante, convirtiéndolo en una oportunidad lucrativa. Esto genera que muy posiblemente en el futuro nuevos inversionistas decidan apostar en este ámbito.

### 1.3.4 Potenciales Clientes

Cientes Internacionales: Para poder definir el/los posible/s cliente/s, se realizó una búsqueda en el Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC). En la figura 1.8, se observan los resultados.

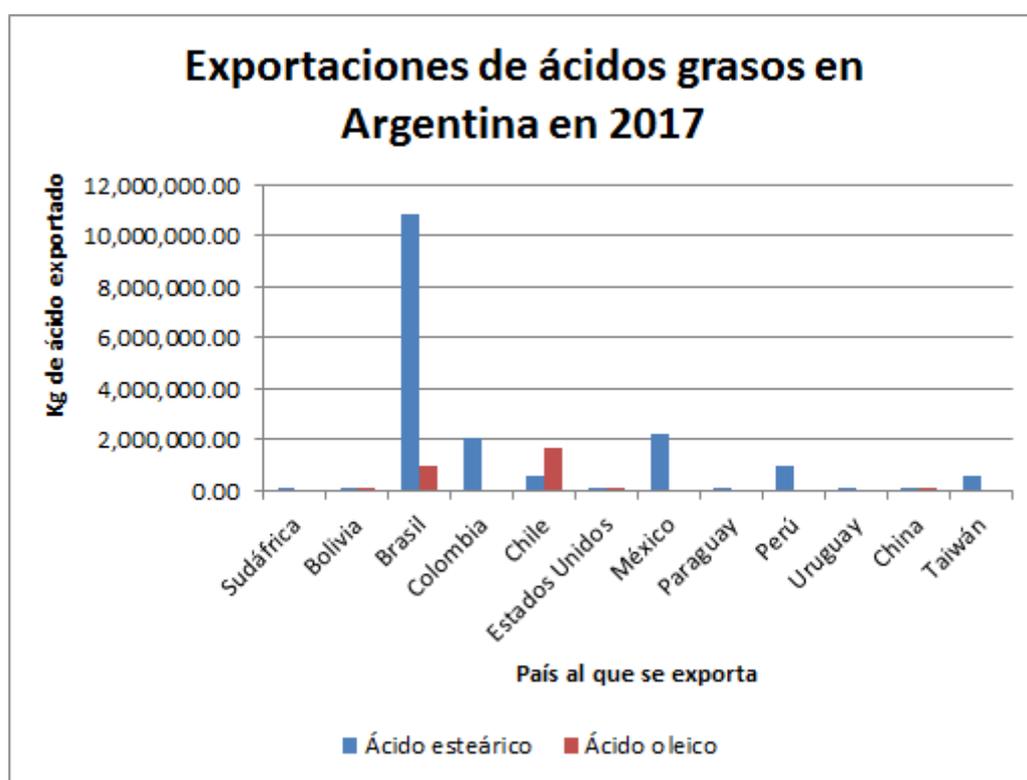


Figura 1.8. Exportaciones de AG de Argentina (Fuente: INDEC<sup>[1.17]</sup>)

Los datos del ácido palmítico fueron imposibles de obtener; no obstante, con el gráfico anterior queda en claro que el mercado internacional de AG de Argentina apunta hacia Brasil y Chile.

Cientes Nacionales: Acorde a los usos de los AG, a continuación, se encuentran algunas industrias que pueden llegar a ser potenciales clientes dentro del país:

- FUCHS S.A - Industria de lubricantes
- TOTAL Lubricantes

- Dermo - Fábrica de detergentes
- L'oreal - Industria cosmética
- Head & Shoulders - Industria cosmética

### 1.3.5 Precio de venta de los AG

El precio de los AG varía según el tipo de tratamiento que hayan recibido; los ácidos grasos destilados, fraccionados e hidrogenados tienen un valor mayor al precio de los ácidos grasos mezclados. De igual forma los precios difieren según el tipo de ácido. Los mismos se encuentran detallados en el capítulo 6 de este trabajo.

### 1.3.6 Alcance de la venta de AG

Hasta el momento se ha discutido ampliamente sobre el mercado internacional, pero muy poco sobre el mercado local. Esto se debe a la escasez de información sobre este último, imposibilitando poder argumentar fuertemente sobre la conveniencia o no de apuntar a la venta interna.

Desde un punto de vista conservativo, resulta arriesgado e irresponsable apuntar a un nicho del mercado del cual no se tiene mucha información. Se sabe que hay poca competencia, y que, dada la información de los últimos años, se puede interpretar que la necesidad de importar AG implica una demanda del mercado no satisfecha. No obstante, no poseer precisiones sobre el volumen de producto que maneja el mercado argentino representa un riesgo a la hora de decidir si es conveniente apuntar a la venta local.

Por esto, por la información obtenida hasta la fecha se ha decidido optar por la exportación de los AG producidos.

## 1.4 Monoglicéridos y Diglicéridos

Como se mencionó anteriormente, el subproducto principal de la hidrólisis de triglicéridos es el glicerol. Para este último existe una gran producción mundial debido a la elaboración creciente de biodiesel y productos similares. Este hecho ha producido una fuerte baja en el precio del mismo, llegando al extremo que ciertas industrias lo eliminen como desperdicio sin aprovecharlo en procesos posteriores. Este excedente se está transformando en un motivo de preocupación ambiental, a tal punto que es necesario tomar cartas en el asunto para evitar serios problemas a futuro.<sup>[1.20]</sup>

El bajo precio y el aumento en la disponibilidad de la glicerina la convierten en un punto de partida para la producción de diversos compuestos con mayor valor agregado. (Figura 1.9)

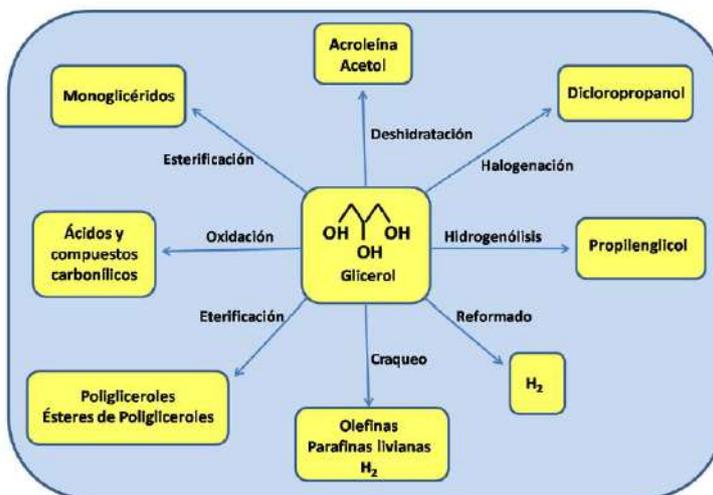


Figura 1.9. Diferentes vías de utilizar el glicerol como materia prima. [1.20]

En el presente trabajo se hará enfoque solamente en la obtención de monoglicéridos (MG) y diglicéridos (DG) como subproductos. [1.20]

Estos compuestos son generalmente producidos por la transesterificación de triglicéridos con glicerol a alta temperatura, dando lugar a una mezcla de MG, DG, TG y una pequeña proporción de glicerol. Las proporciones de estos componentes se fijan estadísticamente sobre la base de la distribución aleatoria de radicales de AG de los TG entre los grupos hidroxilo del glicerol. (Figura 1.10)

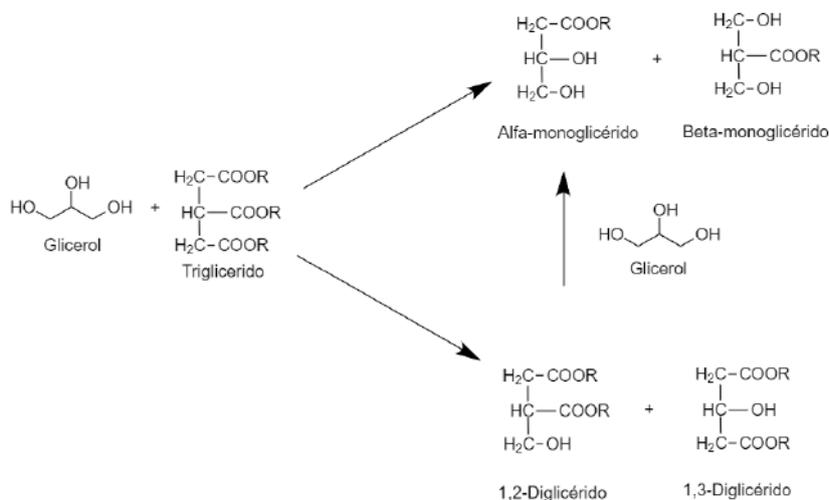


Figura 1.10. Reacción principal para la obtención de monoglicéridos y diglicéridos.

Son moléculas anfipáticas, debido a que tienen un extremo polar (hidrofílico) y otro no polar (hidrofóbico). La parte hidrofílica está representada por los grupos OH del glicerol, mientras que la parte hidrofóbica, forma la cadena hidrocarbonada de AG. Estos compuestos tienden

a situarse en la interfase entre una fase oleosa y una fase acuosa, reduciendo la tensión superficial entre ambas, favoreciendo la solubilización por formación de emulsiones. <sup>[1.21]</sup> (Figura 1.11)

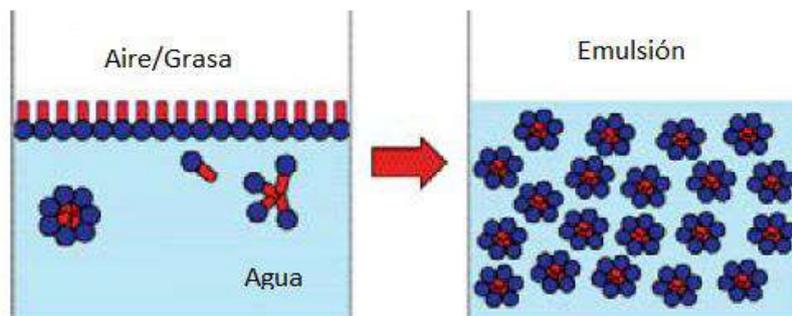


Figura 1.11. Función de los emulsionantes.

El principal uso de estos compuestos es el de ser emulsionantes. En esencia, su función es de ser agentes tensioactivos que ayudan en la interacción de dos o más fases inmiscibles (es decir, agua, aceite, aire), promoviendo así la formación y estabilización de emulsiones y espumas. Industrialmente existe una mezcla de MG y DG conocida como emulsionante E471 o GMS-40<sup>[1.22]</sup>.

### 1.4.1 Principales usos y características deseables

En la industria el uso de MG y DG como emulsionantes corresponde al 80% del total de los emulsificantes que se usan. Destacándose la alimenticia, farmacéutica y cosmética. (Figura 1.12)

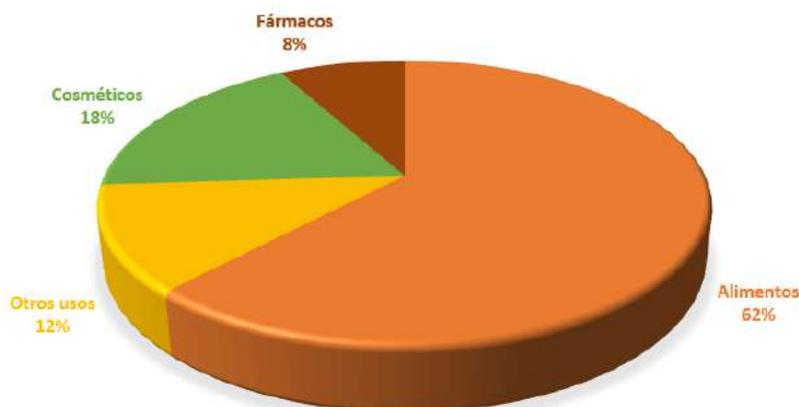


Figura 1.12. Principales usos de los emulsificantes (2010).<sup>[1.22]</sup>

1. Industria alimenticia: Debido a que permiten estabilizar emulsiones en margarinas y aderezos, controlar la textura en pan y postres. A su vez, actúan en la evolución de

la masa en pan, en la aireación en pasteles y helados, y como humectantes en alimentos de preparación instantánea.

2. Industrias cosméticas: Son agentes de textura que permiten dar a las cremas y emulsiones distintas consistencias y estilos particulares. Facilitan la mezcla de los aceites y el agua creando una correcta untuosidad.
3. Industria farmacéutica: En la industria farmacéutica los monoglicéridos son usados como cohesores en tabletas y como emolientes para drogas de absorción lenta.

[1.23][1.24]

Como se puede observar, la aplicación de estos compuestos es en zonas importantes de la industria, donde prima la calidad y la inocuidad de las sustancias. Es por ello que los emulsificantes deben poseer las siguientes características:

1. Ser capaz de reducir la tensión interfacial entre 2 líquidos inmiscibles.
2. Debe ser física y químicamente estables, inertes y compatibles con otros componentes.
3. Debe ser compatible, no irritante y no tóxico en las concentraciones usadas.
4. Debe ser organolépticamente inerte, es decir, no debe impartir ningún color, olor o sabor a la preparación.
5. Debe ser capaz de producir y mantener la viscosidad requerida de la preparación. [1.25]

Para obtener las características mencionadas anteriormente se puede variar la concentración de MG presente. Comercialmente los emulsificantes poseen distinta composición según su grado de pureza. El GMS-40 (emulsificante que se producirá en este trabajo) varía entre un 45-55% monoglicéridos, 38-45% diglicéridos, 8-12% triglicéridos y un 1-7% de glicerol libre. Si se desea obtener mayor pureza de monoglicéridos (GMS-90), es decir si se necesita un mayor poder emulsificante, se pueden obtener mezclas del 90-95% de pureza. [1.26]

## 1.4.2 Mercado de los emulsificantes

En Argentina la producción interna de emulsificantes es muy baja, siendo en gran parte importados desde el exterior. Además, existen varias distribuidoras que se encargan de revender estos productos. El precio de mercado FOB es de 1.220 U\$D/ ton de GMS-40 como se menciona en el capítulo 6.

De todas formas, las principales empresas productoras del país son:

1. Kromberg fine chemicals, orientada al rubro farmacéutico.
2. Ingredientes Conosur, dedicada al rubro alimenticio.
3. Farnesa, dedicada al rubro alimenticio.

4. Epecuen, dedicada al rubro alimenticio/agropecuario.

El mercado argentino de emulsificantes se puede entender por la capacidad de producir y exportar dichos productos, y las necesidades industriales que tienen que ser satisfechas por la demanda local. Cabe destacar que el mercado del E471 o GMS-40 (MG+DG) en Argentina equivale al 80% del volumen total de emulsionantes. Según datos del INDEC <sup>[1.27]</sup> del año 2018 los flujos de importación y exportación fueron:



Figura 1.13. Exportación de E471.

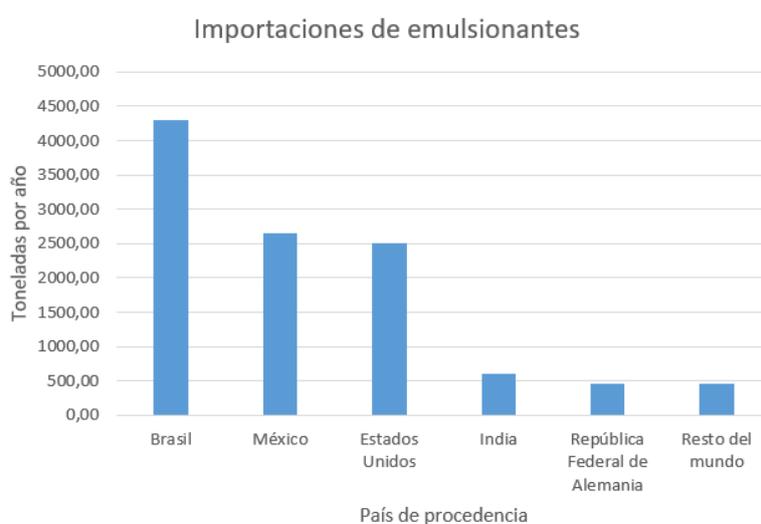


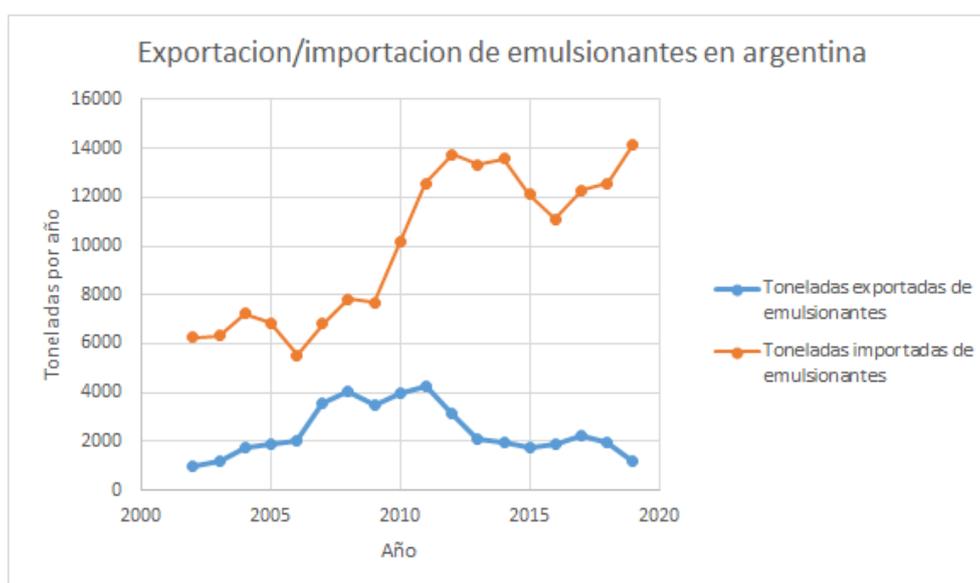
Figura 1.14. Importación de E471.

Como se puede observar el mercado de importación de MG-DG es casi 10 veces mayor en comparación con el de exportaciones del mismo. Esto puede demostrar claramente que en

Argentina existe una necesidad que no está cubierta por la producción local. Las únicas ventas que se producen son a países del MERCOSUR, existiendo convenios que favorecen a el intercambio de bienes, pero a el resto del mundo la venta es casi nula.

A la hora de comprar insumos para el mercado interno, un 55% proviene de países que no pertenecen al MERCOSUR, lo que puede ocasionar que los precios pagados no sean los más benéficos para el país.

Analizando los datos históricos ofrecidos por el INDEC <sup>[1.27]</sup> para los volúmenes intercambiados de emulsificantes se obtiene: (*Figura 1.15*)



*Figura 1.15. Volúmenes de E471 intercambiados en los últimos 18 años.*

Todo lo contrario, a lo esperable; se tendría que aprovechar el potencial de producir emulsionantes que nuestro país posee, sin embargo, se puede ver una clara tendencia a la baja en la exportación y una fuerte subida en los volúmenes comprados para el mercado interno, dando a entender que probablemente la industria local está reduciendo su capacidad productiva.

## 1.5 Proceso productivo

### 1.5.1 Tratamiento de la materia bruta (sebo en rama)

El sebo contiene impurificaciones que deben ser removidas antes de que puedan ser utilizadas para la producción de oleoquímicos. Es necesario un buen pretratamiento para obtener un alto rendimiento y mejorar la calidad del producto.

Los subproductos de carne roja no destinados al consumo se transforman en aceite de sebo en rama, rico en proteínas, minerales y grasas mediante el proceso conocido como "rendering". A continuación, se realiza una descripción del pretratamiento necesario para el trabajo aquí planteado.

En el mundo se establecen dos tipos de procesamiento de grasa, por vía seca (*dry rendering*) y por vía húmeda (*wet rendering*).<sup>[1.2][1.45]</sup>

Los procesos de pretratamiento de grasas apuntan a tres objetivos importantes:

- Remoción de agua para la obtención de productos estables.
- Separación del producto seco en grasas y sólidos.
- Saneamiento.

El pretratamiento generalmente se da mediante el método por vía seca. El *dry rendering* consiste en:

**Trituración de la materia prima:** Permite la reducción de las partículas a un tamaño uniforme (2 a 3 cm). Esto facilita la fusión del material, reduciendo el tiempo necesario que el material debe ser sometido al calor. Para desmenuzar las materias libres de huesos se emplean cuchillas rotatorias, semejantes, en principio, a las máquinas de picar carne, de uso doméstico.<sup>[1.3][1.45]</sup>

**Fusión en seco:** Si se realiza de forma discontinua, se deposita el sebo de rama cortado en un digestor recubierto con una chaqueta calefactora, por la cual circula vapor de agua hasta alcanzar temperaturas de 110-130 °C. Este proceso suele demorar hasta 4 horas y, generalmente se incorpora un agitador mecánico a bajas revoluciones para evitar que restos de sebo se queden pegados en las paredes. Este proceso también puede llevarse a cabo de manera continua.<sup>[1.3][1.45]</sup>

**Filtración:** Una vez que termina el proceso de fusión, el contenido es filtrado, dejando pasar solamente el aceite de sebo y reteniendo los restos de tejido conjuntivo (chicharrón), los cuales aún contienen entre 20 y 30% de aceite de sebo. Luego el chicharrón es prensado para obtener el máximo rendimiento del sebo de rama.<sup>[1.3][1.45]</sup>

En la Figura 1.16 se observa el diagrama de flujo general del *dry rendering*.

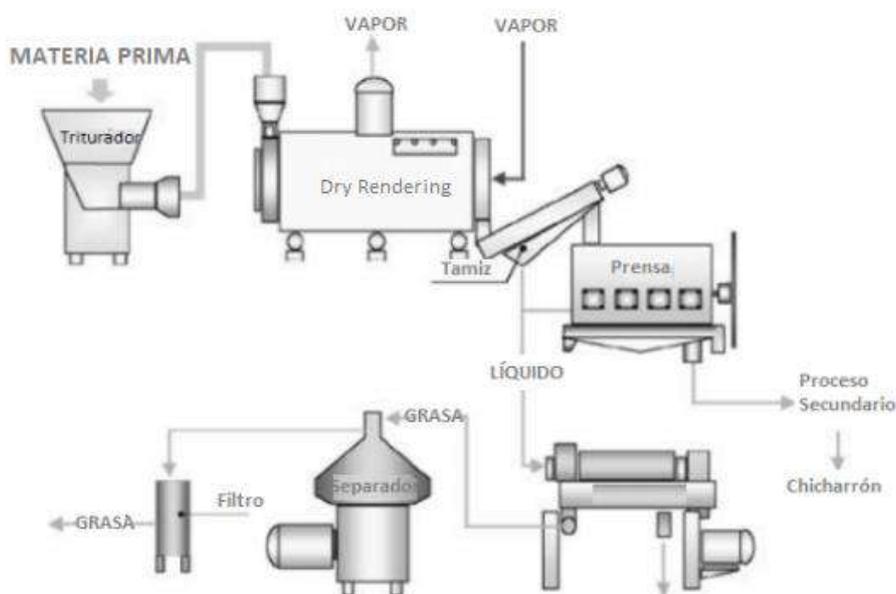


Figura 1.16. Diagrama ESQUEMÁTICO del dry rendering<sup>[1,2]</sup>

El *wet rendering* se diferencia de lo descrito anteriormente, en que la carga de materia prima desmenuzada se cuece a vapor vivo a presiones de 3-4 bares. Pero debido a las dificultades de manipulación de los residuos húmedos y de las pérdidas de proteínas que se producen cuando no se evapora el agua del depósito, recientemente se ha venido prefiriendo el método de tratamiento en seco. <sup>[1,45]</sup>

Debido al alto contenido de ácidos grasos libres del sebo (del 1 al 3 % p/p), el pretratamiento continúa con:

**Desgomado:** La presencia de fosfolípidos provoca la formación de emulsiones o la desestabilización de los TG, que adquieren sabores y olores no deseados. Las emulsiones harán que el aceite se vuelva turbio y el agua puede presentar peligro cuando los aceites se calientan a temperatura por encima de 100 grados.

El desgomado es un proceso que consiste en tratar el aceite con agua o vapor, para que los fosfátidos se hidraten y precipiten, al hacerse insolubles en la fase grasa. Para esto se adiciona agua al 1-3% v/v a 60-80 grados para 30-60 minutos. A menudo se agrega una pequeña cantidad de ácido al agua para aumentar el hidrógeno de los fosfolípidos que contiene. <sup>[1,3]</sup>

## 1.5.2 Producción de Ácidos grasos

El proceso productivo de los AG puede describirse resumidamente en 2 bloques importantes:

1. La reacción de hidrólisis (división de las grasas).
2. Destilación/purificación de los AG.

Respecto a la reacción de hidrólisis, sólo cuatro procesos son llevados a cabo hoy en día en la industria:

- Proceso Colgate - Emery (No catalítico).
- Proceso Twitchell (Catálisis ácida).
- Proceso batch a altas presiones.
- Proceso enzimático.

### 1.5.2.1 Hidrólisis Colgate-Palmolive-Peet and Emery no catalítica

Es uno de los primeros procesos para producir en forma industrial AG. Este proceso comenzó a ser utilizado cuando la disponibilidad de materiales resistentes a altas presiones y temperaturas, en un medio corrosivo, dejó de ser un problema en la industria. En el mismo no se utiliza ningún tipo de catalizador. Las condiciones de operación de este proceso son:

1. Temperatura: 250°C.
2. Presión: 50-60 bar.
3. Relación TG/Agua: Se alimenta agua a contracorriente del 40-60% en peso de las grasas a tratar.
4. Se debe usar agua relativamente libre de glicerina.<sup>[1.28]</sup>

El gran exceso de agua utilizada permite solubilizar la glicerina producida en la fase acuosa, dejando la fase orgánica libre de glicerina y por ende promoviendo que la reacción se desplace hacia la derecha (se alcanzan conversiones de hasta el 99%).<sup>[1.29]</sup>

El corazón de este proceso es la torre donde se lleva a cabo la reacción, o *splitting tower*, la cual puede considerarse una especie de reactor tubular donde los reactivos entran a contracorriente.

Gráficamente el proceso se describe de la siguiente forma. (Figura 1.17)

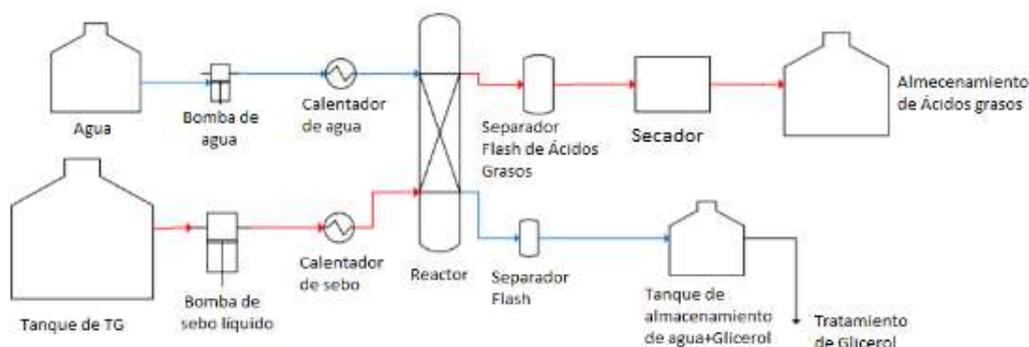


Figura 1.17. Diagrama ESQUEMÁTICO del proceso productivo. [1.29]

En comparación al proceso catalizado por ácidos, en este se usan mayores presiones y temperaturas, pero al obtener mayores concentraciones y un mínimo costo de desechos, este proceso se convierte en una alternativa muy atractiva desde el punto de vista económico. Además, es un proceso con muy poco tiempo de reacción (alrededor de las 3 hs de reacción).

Aun así, debe tenerse en cuenta las desventajas de utilizarlo. Llevar una torre de grandes dimensiones a una presión de 50 bares y a una temperatura de 250 °C es muy costoso, tanto por los equipos, como por las corrientes calóricas a emplear. [1.28]

### 1.5.2.2 Proceso Twitchell

Este método es muy poco utilizado en la actualidad dado el elevado tiempo de reacción necesario para lograr una buena conversión. No obstante, es el proceso más antiguo, y por esto es relevante su breve explicación. El catalizador utilizado por esta vía es el ácido sulfúrico.

En este proceso los equipos son económicos y la operación es sencilla, aunque es intensivo en el uso de mano de obra. El aceite inicial debe ser relativamente puro para evitar el envenenamiento del catalizador. Si el aceite es crudo, debe someterse a ebullición con ácido sulfúrico. La cantidad de materias primas depende del aceite, pero por lo general se carga del 25 al 50% en peso de agua y del 0,75 al 1,25% en peso de catalizador, con respecto a la masa total de aceite. La mezcla se lleva a una condición de ebullición y el tiempo de reacción es de 36 a 48 horas [1.30]. Las condiciones de operación son 100 °C y presión atmosférica.

### 1.5.2.3 Hidrolisis enzimática

Es utilizada industrialmente, aunque no logran alcanzar rendimientos tan altos como con el proceso Colgate-Emery. Las familias de enzimas conocidas como lipasas (entre ellas

*Rhizomucor miehei*, *Aspergillus niger* y *Candida rugosa*) se especializan en el rompimiento de los TG, y por esto son buenos catalizadores de la reacción de hidrólisis.

Su utilización permite diseñar reactores en condiciones de temperatura baja (45°C) y presión atmosférica. El añadido de iones calcio y magnesio favorece la actividad de las enzimas. No obstante, es importante poseer un buen sistema de control en el reactor debido a que el pH no debe fluctuar demasiado respecto al valor neutro (pH=7). Esto último puede causar la desactivación enzimática. El tiempo de reacción ronda las 24 hs (lo cual puede variar acorde a la enzima utilizada).

La hidrólisis enzimática, si bien no requiere grandes gastos energéticos, no es la más empleada a nivel industrial porque su tiempo de reacción es prolongado y el costo de la enzima puede ser alto. Estudios recientes además demuestran que el aumento de la concentración de glicerol y la formación de emulsiones en el reactor inhiben la acción enzimática.

Las enzimas pueden ser utilizadas de forma homogénea en un reactor del tipo TAC, o inmovilizadas sobre un soporte fijo (reactor tipo lecho fijo). <sup>[1.28][1.30]</sup>

#### 1.5.2.4 Hidrólisis mediante proceso Batch

Este proceso es recomendado para volúmenes de producción bajos (menores a 30 ton/día). Usualmente se requieren alrededor de tres etapas para lograr conversiones aceptables comercialmente (del 90-98%). Se trabaja a presiones de 10-20 bar y a temperaturas de entre 150-180 °C; con utilización de catalizadores como los óxidos de zinc, calcio o magnesio, o jabones de estos metales.

Los reactores son tanques TAD interconectados mediante un sistema de bombeo adecuado. Cada tanque trabaja a una presión distinta del anterior. <sup>[1.28]</sup>

#### 1.5.2.5 Otras alternativas

Actualmente se está investigando la utilización de otros procesos, tal como la utilización de reactores del tipo lecho fijo tubulares, con catalizadores de NiO o PdO soportados en  $\alpha$  – *alúmina* u óxido de silicio. Los resultados fueron prometedores (conversiones del 70% en 1 hr) para el aceite de sebo. No obstante, este catalizador también genera que el glicerol que se obtiene se descomponga en hidrógeno y dióxido de carbono. <sup>[1.31]</sup>

Esto último es incompatible con el proceso que se plantea en este trabajo, donde la glicerina servirá de reactivo para la producción de monoglicéridos y diglicéridos.

## 1.5.2.6 Sistema de purificación de los AG (Destilación)

La mezcla de AG resultantes es llevada a ser destilada, y eventualmente fraccionada en distintos cortes. El propósito es lograr separar los componentes más volátiles; no obstante dado que los ácidos grasos son compuestos químicamente similares se recomienda su destilación a vacío y bajas temperaturas (donde la volatilidad relativa es mayor).

Consideraciones de esta etapa:

1. Los AG deben deshidratarse y desairearse antes de entrar a la torre, porque el vapor por su alto volumen específico a presiones bajas genera problemas que dificultan la operación. Además, el oxígeno del aire a las temperaturas de destilación reacciona directamente con los AG y genera compuestos que afectan la calidad del producto (oxidación).
2. El diseño de la torre debe ser tal que su altura sea mínima y la temperatura de pared sea menor a  $260^{\circ}\text{C}$ , de manera que se eviten tiempos de residencia prolongados y la exposición a temperaturas que inducen al deterioro del producto.
3. Estas torres de destilación cuentan con supresores de niebla (lavadores o “demisters”), ya que los condensados de los AG destilados tienden a formar una neblina que puede llegar hasta el equipo de vacío y causar daños.

Una torre de destilación de AG típica se compone de 20 a 25 platos (acorde que se esté separando), trabaja a alto vacío (1-100 mbar). Varios autores han desarrollado estructuras que permiten tener una mínima caída de presión (de hasta 5-10 mbar/m de torre), lo cual hace factible el trabajar a presión reducida. Un esquema de las torres se puede ver en la Figura 1.18.<sup>[1.28][1.30]</sup>

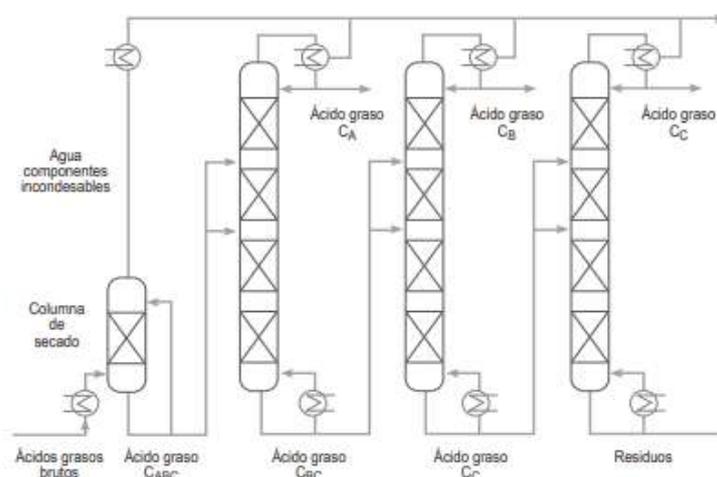


Figura 1.18. Esquema genérico de una planta destiladora de AG <sup>[1.30]</sup>

### 1.5.3 Concentración de glicerol.

El residuo principal de la producción de AG es el glicerol. Para no desperdiciarlo o venderlo a un bajo valor, se lo utilizará como materia prima para la producción de monoglicéridos. Para ello es necesario purificarlo de tal manera que sea útil como reactivo.

Industrialmente la concentración de glicerina puede llevarse a cabo mediante evaporadores (en serie), decantación o destilación; dependiendo esta decisión en la calidad que se quiera obtener. Es claro que, si bien una decantación es una operación muy sencilla y representa bajos costos, el producto que se obtiene no es muy puro (se lo llama glicerina cruda) debido a la elevada solubilidad de la glicerina en el agua.

Como se tratará más adelante en este trabajo, la opción que es más conveniente para nuestros requisitos es la destilación.

### 1.5.4 Producción de monoglicéridos/diglicéridos

Existe gran variedad de formas de sintetizar emulsionantes a partir de Triglicéridos y Glicerol, muchos de los cuales fueron creados a partir de razonamientos académicos o fines de laboratorio. Es por ello que solo unas pocas formas se pueden aplicar industrialmente ya que la mayoría no son rentables.

#### 1.5.4.1 Producción por catálisis homogénea

Es la vía de producción que más se utiliza industrialmente y además es la forma más estudiada debido a su alta rentabilidad.

La producción se basa en las siguientes etapas:

1. **Llegada al reactor:** La reacción usualmente se lleva a cabo en fase líquida en un reactor tanque agitado, esta última es catalizada por bases, tales como; NaOH, KOH, alcóxidos básicos, hidróxido de calcio, entre otros. Este último se utiliza en gran medida ya que tiene una gran efectividad, bajo costo y fácil manejo, además que provoca baja coloración en el producto final. Generalmente se usan concentraciones de alrededor de 0.5-1% en peso de catalizador. En cuanto a las condiciones de operación se suele trabajar a 473 y 533K con tendencia a la mayor. Además, para facilitar la conversión se utiliza un exceso de glicerol entre un 120-140%. Los rendimientos obtenidos son de un 90%.

2. **Etapa de neutralización:** Debido a la alta basicidad del medio en que se produce la reacción es necesario neutralizar el medio. Para ello se suele utilizar ácido fosfórico para neutralizar el catalizador. Este proceso se realiza en caliente y seguido a la salida del reactor para evitar la reversión de la reacción al quitar el glicerol.
3. **Separación de las fases:** Al bajar la temperatura se producen 2 fases inmiscibles, donde las principales características son:
  - Fase Glicéridos: Es la fase que tiene valor y contiene la mezcla de monoglicéridos/diglicéridos. Se caracteriza por ser hidrofóbica y contiene aproximadamente 50% MG, 35% DG, 10% TG y 5% de glicerol.
  - Fase Gly: Es una fase de desechos, es decir de productos hidrofóbicos tales como el glicerol en exceso, los productos de la neutralización. Este residuo si no es tratado es una gran fuente de contaminación.
4. **Extracción de glicerol:** Para la mayoría de las aplicaciones se requiere eliminar por completo la glicerina, es por ellos que esta etapa es fundamental.
5. **Destilación:** Esta etapa es opcional según los requisitos de mercado. Es posible llevar la composición de MG a más de 90% con una destilación al vacío.<sup>[1,20]</sup>

Viéndolo en forma esquemática se obtiene. (Figura 1.19)

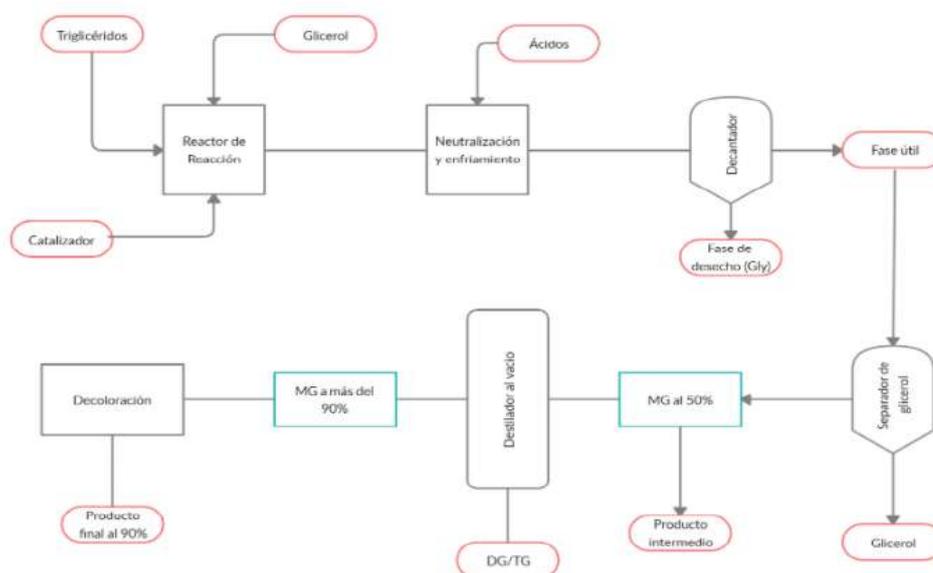


Figura 1.19. Diagrama del proceso de producción de emulsionantes.<sup>[1,20]</sup>

Cabe destacar que la etapa de destilación de la mezcla de monoglicéridos y diglicéridos fue incluida a modo de indicar que es posible. No obstante, dada que dicha destilación es realizada a un vacío considerable, la factibilidad de emplear esta opción aún debe ser evaluada. Los rendimientos generales de este proceso en sí rondan entre un 40-60%.

### 1.5.4.2 Producción por catálisis heterogénea.

A la hora de utilizar catalizadores heterogéneos se verían modificadas las 2 primeras etapas del proceso, ya que las demás son necesarias independientemente de la forma en que se lleva cabo la reacción.

Se ha investigado la utilización de catalizadores básicos tales como Cs-MCM-41, Cs-Sepiolita, MgO, hidrotalcitas (HT) con diferentes proporciones de Al/Al+Mg y Glicerolato de zinc. Evaluando la reacción a 513 K, con una relación molar glicerol/TG de 12 y 4 % de catalizador respecto de la masa total de los reactivos, obtuvieron conversiones de TG superiores al 90 %, con rendimientos a MG cercanos al 65%.

El grupo de catalizadores más usados son los óxidos de metales alcalinotérreos. Se ha encontrado experimentalmente que estos procesos siguen el Mecanismo Langmuir - Hinshelwood (LH) para la transesterificación de TG con alcohol. El mecanismo se describe de la siguiente forma.

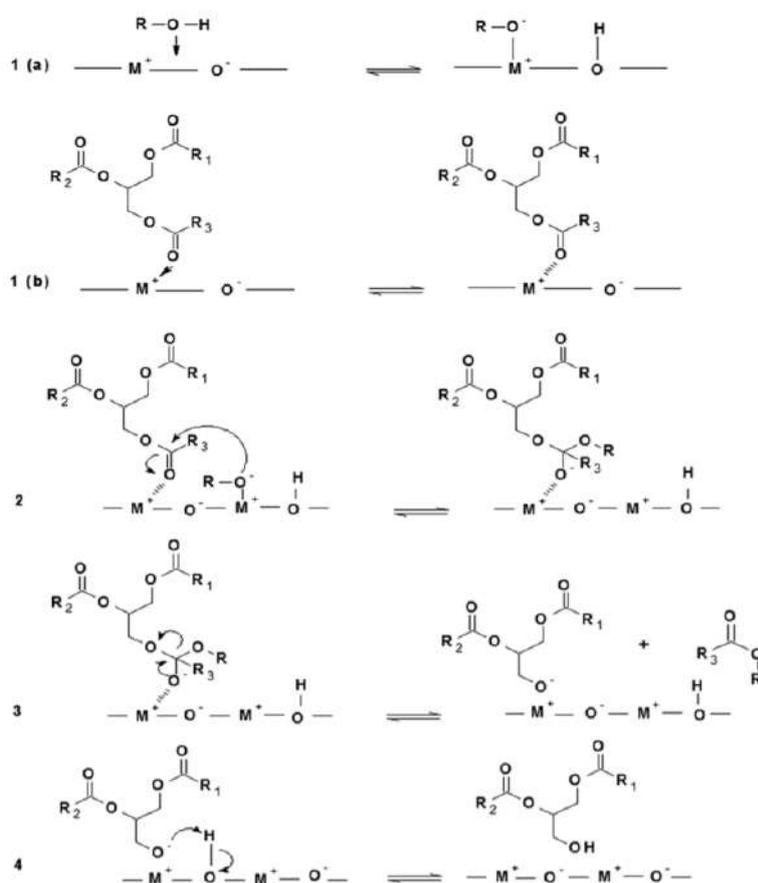


Figura 1.20. Mecanismo de reacción utilizando catalizadores de metales alcalinotérreos. [1.33]

Los principales catalizadores de este grupo son el MgO y el CaO.

El MgO es un sólido de gran importancia técnica, usado ampliamente como material refractario. Su interés catalítico radica en el carácter básico de su superficie, lo que lo convierte en un catalizador y soporte catalítico eficaz.

El rendimiento máximo obtenido de TG en este tipo de catalizador fue del 98% a una temperatura de reacción de 240°C, 5% en peso de catalizador y 150 minutos de tiempo de reacción. La temperatura de calcinación, los precursores y el método de preparación son los principales aspectos que afectan la basicidad y rendimiento.

El CaO es el catalizador sólido básico más ampliamente estudiado, ya que presenta varias ventajas, entre las que se encuentran una larga vida útil, alta actividad catalítica y sólo requiere de condiciones moderadas de reacción.

Sin embargo, el principal inconveniente presentado por el óxido de calcio es que requiere una activación térmica con el fin de eliminar el CO<sub>2</sub> y humedad adsorbidas. Esto implica trabajar bajo condiciones de vacío o condiciones de flujo de nitrógeno con el fin de evitar su carbonatación.

De todas formas, la mayoría de las investigaciones realizadas son sobre compuestos FAME (es decir ésteres metílicos de AG), que al reaccionar con glicerol dan como resultado MG. Al no existir mucha información sobre estos catalizadores a nivel industrial, el modelado de los reactores se convierte en una tarea muy difícil. De todas formas, la utilización de estos catalizadores sería de gran utilidad ya que no es necesario utilizar ácidos y bases contaminantes que deben ser desechados luego de ser utilizados. <sup>[1.33]</sup>

### 1.5.4.3 Producción por catálisis enzimática

La catálisis enzimática viene a resolver los problemas energéticos que posee la catálisis homogénea, ya que esta última se realiza a altas temperaturas para favorecer la solubilidad de los TG. Gracias a las enzimas se puede trabajar a temperaturas medias-bajas y seguir obteniendo los mismos rendimientos que la homogénea. De todas formas, es una técnica relativamente nueva y se está probando su efectividad en procesos a gran escala. <sup>[1.34]</sup>

Realizando un análisis de ventajas y desventajas:

#### *Ventajas*

1. Se producen Monoglicéridos de igual o mayor pureza a temperaturas relativamente bajas.
2. Al trabajar a bajas temperaturas se evita la degradación de los compuestos antes de la reacción.
3. Mucho más amigable al medio ambiente que la catálisis homogénea.

#### *Desventajas*

1. Bajas velocidades de reacción y un tratamiento complejo del mezclado de la reacción.
2. Generalmente la reacción se lleva a cabo en un proceso discontinuo.
3. Se requiere de todas formas la destilación al vacío para obtener altos grados de pureza.
4. Aún se encuentra en etapas de investigación. <sup>[1.35][1.36]</sup>

## 1.6 Selección preliminar del proceso

Queda claro que ciertas etapas como el pretratamiento de la materia prima, o la etapa de purificación de AG no dejan mucho lugar a decidir entre diversas opciones. Estos procesos ya fueron estandarizados y se llevan a cabo de la manera descrita en la industria.

No obstante, sí debemos seleccionar por ejemplo un reactor adecuado tanto para la hidrólisis, como para la transesterificación de los TG. A priori la hidrólisis es conveniente realizarla mediante el proceso Colgate-Emery. Sin ser obsecuentes, se está al tanto de los costos energéticos que esto implica como se ha mencionado. Aun así dado los elevados tiempos de reacción que implican los otros métodos para alcanzar conversiones altas, los altos costos que se mencionan respecto a las enzimas en bibliografía, o la necesidad de tener una importante cantidad de mano de obra al trabajar de forma discontinua; el proceso Colgate aparenta ser el más industrialmente conveniente. Es relevante mencionar que esta decisión puede ser modificada en un futuro.

Con respecto a la producción de MG/DG se optará por la utilización de un reactor heterogéneo. Como se ha encontrado, se han obtenido rendimientos similares a la catálisis homogénea, pero evitando en gran medida la producción de efluentes sumamente contaminantes. Además, con la utilización de este reactor se evita la siguiente etapa de neutralización de la corriente y por consiguiente menos gastos de equipos y de operación.

En el capítulo siguiente se discutirá con mayor profundidad estos temas.

## 1.7 Marco Legal

Es de vital importancia para la realización del trabajo tener en cuenta las regulaciones Nacionales y Provinciales dispuestas, tanto para la utilización de la materia prima como para los productos y subproductos a obtener.

El Código Alimentario Argentino (CAA) puesto en vigencia por la Ley Nacional 18.284, reglamentada por el decreto 2126/71, establece las disposiciones higiénico-sanitarias, bromatológicas y de identificación comercial del Reglamento Alimentario.

Esta normativa cuenta con 22 capítulos que incluyen especificaciones sobre diferentes tipos de alimentos, tanto como regulaciones referidas a las condiciones generales de la industria.

El artículo 537 perteneciente al capítulo VII “Alimentos grasos y aceites comestibles” comprende a las Grasas alimenticias o Grasas comestibles, a los productos constituidos fundamentalmente por glicéridos sólidos a la temperatura de 20°C. Pueden comprender grasas de origen animal, de origen vegetal, aceites y grasas alimenticias modificadas por hidrogenación y/o interesterificación y/o cristalización fraccionada y productos mezcla de los anteriores, que respondan a las exigencias del presente Código.

Conforme al artículo 1°, del decreto 815/1999, se establece el SISTEMA NACIONAL DE CONTROL DE ALIMENTOS (SNCA), con el objetivo de asegurar el fiel cumplimiento del CAA.

EL SNCA se encuentra integrado por los siguientes entes:

- Comisión nacional de alimentos (CONAL)
- Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA)
- Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT)
- Se invita a las Autoridades Provinciales y de Gobierno Autónomo de la Ciudad de Buenos Aires a integrarse al sistema.

El Decreto 4238/68, “Reglamento de Inspección de Productos, Subproductos y Derivados de Origen Animal”, promulgado por la Ley Federal de Carnes (Ley N°22.37581/81) contiene regulaciones referidas a definiciones generales de los términos empleados, requisitos de infraestructurales, transporte, condiciones higiénico-sanitarias, buenas prácticas de fabricación entre otros.

Los capítulos XIV “Grasería” y XXV “Sebos” son los más relevantes para este proyecto puesto que presentan definiciones y requisitos de construcción e higiénico-sanitarios para la materia prima a emplear. <sup>[1.37]</sup>

### 1.7.1 Restricciones de los productos:

La FARMACOPEA de ANMAT también establece ciertas propiedades que deben tener los ácidos producidos.

1. El ácido esteárico debe ser por lo menos 40% puro, no conteniendo menos de 90% de ácidos totales. Debe ser un sólido cristalino, algo brillante, blanco o ligeramente amarillento.

El punto de fusión no debe ser mayor de 54 °C, los residuos de ignición no deben superar el 0,1%, los metales pesados no deben exceder los 10 ppm y el índice de yodo no debe ser mayor a 4. <sup>[1.38]</sup>

2. El ácido oleico debe ser un líquido oleoso, incoloro o amarillo pálido recién preparado. Su densidad relativa debe estar entre 0.889 y 0.895, con una temperatura de fusión entre 3 y 10 °C (si proviene de grasas animales). El índice de acidez debe encontrarse entre 196 y 204, con un índice de yodo de entre 85 y 95. <sup>[1.39]</sup>

- Respecto al ácido palmítico, no se nombran restricciones.

## 1.8 Definición de los cortes de AG y de la mezcla monoglicéridos/diglicéridos

Para la definición de la pureza de los AG fraccionados a producir se ha consultado qué corte requieren los sectores a los cuales se le destinará el producto. Muchas oleoquímicas producen en general los mismos cortes de AG fraccionados, siendo que ya algunos se encuentran estandarizados.

- Ácido oleico:** Debido a que se lo venderá para su utilización como lubricante/emulsificante, el ácido requiere de una pureza mínima del 70% p/p. Industrialmente se producen cortes del 70, 75 y 80% p/p. <sup>[1.47]</sup> En este trabajo se enfocará en producir ácido oleico al 80%. Wilmar Oleochemicals expone la siguiente especificación para ácido oleico basado en sebo <sup>[1.46]</sup>.

Tabla 1.4. Especificación para el ácido oleico.

	C12/14/16/18	C18:1	C18:2	Otros
%	12% máximo	75% mínimo	10% máximo	5% máximo

- Ácido esteárico:** Acorde a KLK Oleo<sup>[1.40]</sup> y MSD<sup>[1.47]</sup>, para la industria se producen distintos cortes de ácido esteárico. Estos pueden ir desde el 50%, hasta el 98% p/p. Como se verá más adelante, para la purificación de ácido esteárico se requiere de una cristalización fraccionada, el cual es un proceso complejo y puede resultar costoso. En este proyecto se ha decidido producir un corte del 90%, abarcando así múltiples mercados (ya que pueden utilizar menor cantidad de ácido para un producto dado); y siendo una buena solución de compromiso para no utilizar excesivas etapas de purificación. ANMAT establece que los productos deben contener al menos 40% de ácido esteárico; y que la suma de ácido esteárico y oleico sea mayor al 90% en peso, como ya se ha mencionado.
- Ácido Palmítico:** De acuerdo a “Journal of American toxicology”, para la industria cosmética el ácido palmítico debe encontrarse como mínimo a un 80% de pureza. Comparando con otros proveedores se ha encontrado que generalmente se vende a una pureza de entre 89 y 98% <sup>[1.47]</sup>. El corte que se ha escogido es del 95% para

nuevamente satisfacer más cantidad del mercado, así como también debido a que este ácido es fácilmente removible por destilación del resto de la mezcla. Wilmar Oleochemicals expone la siguiente especificación para el ácido palmítico [1.48].

Tabla 1.5. Especificación para el ácido palmítico.

	<b>C16</b>	<b>C&gt;18</b>	<b>C&lt;18</b>	<b>Otros</b>
<b>%</b>	95% mínimo	5% máximo	5% máximo	1% máximo

- **Corte de Monoglicéridos:** Siendo un subproducto de este proyecto, no se dedicará una purificación excesiva del mismo. ANMAT establece la siguiente especificación para el producto. [1.32]

Tabla 1.6. Especificación para la mezcla de MG y DG.

	<b>MG</b>	<b>Humedad</b>	<b>Glicerol libre</b>	<b>Ácidos grasos libres</b>
<b>%</b>	40 mínimo	2 máximo	3 máximo	3 máximo

Una vez finalizada su producción en el reactor, mediante la separación del exceso de glicerol, las especificaciones ya cumplen las del GMS 40, el cual es ampliamente utilizado en la industria alimenticia sin costos excesivos de refinación.

## 1.9 Rendimiento máximo de AG posible de la planta

No fue posible hallar en bibliografía los rendimientos usuales de las plantas productoras de ácidos grasos fraccionados. Es por ello que se decidió calcular el máximo rendimiento teórico que podría obtenerse.

Anteriormente se ha adelantado que en este trabajo se utilizará el sebo vacuno como el desecho que se transformará en materia prima. Resulta relevante conocer con precisión la composición de AG de este residuo, ya que en capítulos siguientes será de utilidad. En los capítulos subsiguientes se profundizará sobre los balances de masa para el tratamiento, pero si ingresan 5 ton/h de grasa vacuna, una vez pretratada quedaría 2,9 ton/h de sebo purificado.

Tabla 1.7. Composición del sebo purificado<sup>[1.41]</sup>

Componente	Composición (% p/p)
Humedad	1%
Impurezas	2%
Ácidos grasos libres	2%
Grasas (Triglicéridos)	95%

Por otro lado, según el Dr. Ferretti, Cristian A (2010)<sup>[1.20]</sup>, para la producción de MG y DG es conveniente utilizar un gran exceso de alcohol (glicerina en nuestro caso) frente a la cantidad de TG. Como se verá más adelante, la relación de exceso es 4.8 a 1 molar. Para el cálculo de rendimiento máximo se asume que todo los TG son enviados a la reacción de hidrólisis.

Tabla 1.8. Composición de AG en los TG del sebo vacuno<sup>[1.45]</sup>

Ácido Graso	Composición p/p %
Ácido esteárico	18.77
Ácido palmítico	31.2
Ácido oleico	45.06
Ácido mirístico	1.04
Ácido Linoleico	3.93

Para el tratamiento de los TG, existe un parámetro llamado índice de saponificación. El mismo permite de una forma relativamente sencilla obtener el peso molecular promedio de una grasa.

El índice de saponificación (IS) del sebo purificado es 195 mg KOH/g grasa. Acorde a Rodriguez Arzave J.A, Hernández Torres M.A, Estrada Garza E.A. y Santoyo Stefano M.A (2016), el IS se calcula como:

$$IS = \frac{168.000}{PM_{grasa}}$$

De aquí se despeja que el peso molecular promedio de los triglicéridos es 861.53 g/mol.

Si en la reacción de hidrólisis suponemos (de forma teórica) una conversión 100% y tomamos los 2,9 ton/h de sebo.

*Sebo purificado = 2.9 ton*

*Cantidad de grasa en el sebo purificado = 0.975 · 2.9ton = 2.84ton*

$$N^{\circ} \text{ de moles de triglicéridos} = \frac{2.84 \text{ ton}}{PM_{TG}} = 3.3 \text{ Kmoles TG}$$

*Recordando la reacción de hidrólisis*

$$N^{\circ} \text{ de moles de AG} = 3 N^{\circ} \text{ de moles de TG} = 9.9 \text{ K moles de AG}$$

Con los datos de la tabla 1.6, es posible obtener un peso molecular promedio de la mezcla de AG resultantes:

$$PM_{AG} = \sum (\text{fracción molar})_i \cdot PM_i = 270.07 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa de AG} = N^{\circ} \text{ de moles de AG} \cdot PM_{AG} = 2.7 \text{ ton de AG}$$

Siendo que el resto de etapas serán de separación/purificación, en el mejor de los casos deberíamos de obtener un rendimiento de:

$$\text{Rendimiento máximo teórico de AG} = 54,3\%$$

Debe quedar claro que el valor anterior no podrá ser alcanzado por varios motivos, entre ellos:

1. Parte de los triglicéridos será desviada a un segundo reactor donde reaccionará con glicerina para dar monoglicéridos + diglicéridos.
2. La conversión de la reacción puede no ser del 100%.

## 1.10 Locación

En primera instancia se ha decidido ubicar la planta en un parque industrial. A continuación, se listan los beneficios que se adquieren al instalarse en estos sitios.

1. Infraestructura adecuada a la industria.
2. Inversión eficiente en servicios para la industria.
3. Seguridad Jurídica, física e industrial.
4. Exenciones impositivas y de servicios específicos.

5. Financiamiento a tasas bajas.
6. Mayor capitalización y seguridad jurídica en la inversión.
7. Menores costos operativos y economías de red.
8. Desarrollo sostenible.
9. Mejor calidad de vida laboral con acceso a capacitaciones.
10. Comunidad industrial organizada.

En toda la República Argentina existen 405 parques industriales, siendo estos el motor industrial de la región en que se encuentran, dando trabajo a innumerables familias. Se estima que para el 2025 el 30% de todas las industrias se encontrara radicadas en uno. La figura 1.21 muestra cómo es la distribución de parques en nuestro país.

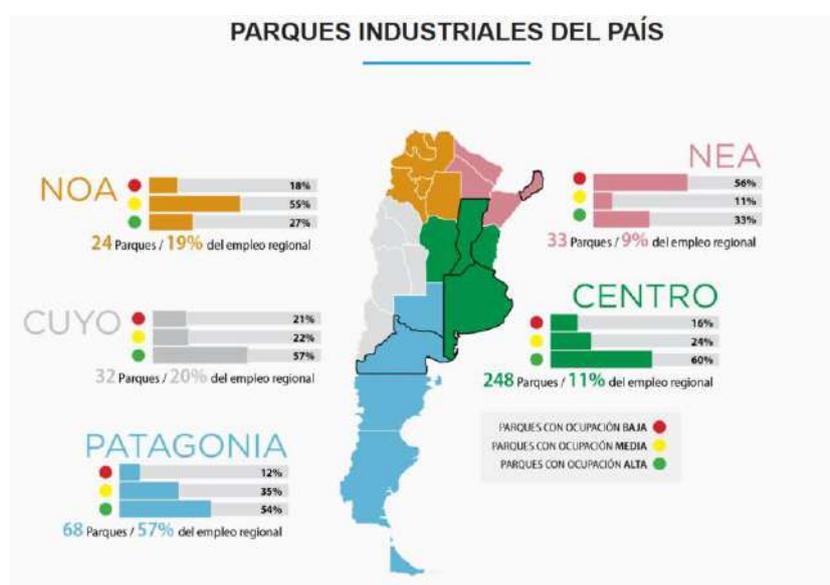


Figura 1.21. Distribución de parques en el país.<sup>[1.42]</sup>

Como se puede observar, las 2 regiones con mayor cantidad de parques es la zona centro y Patagonia de la Argentina. En nuestro caso la materia prima a utilizar proviene del sector agrícola del país, por lo que la mejor ubicación será en la zona centro.

Ahora bien, se ha decidido que los proveedores de sebo en rama sean los principales frigoríficos y carnicerías de la zona de ubicación. Para un análisis más simplificado no se ha tenido en cuenta las carnicerías ya que existen en gran cantidad.

Analizando la cantidad de grandes frigoríficos del país, se obtiene el siguiente gráfico. (Figura 1.22)

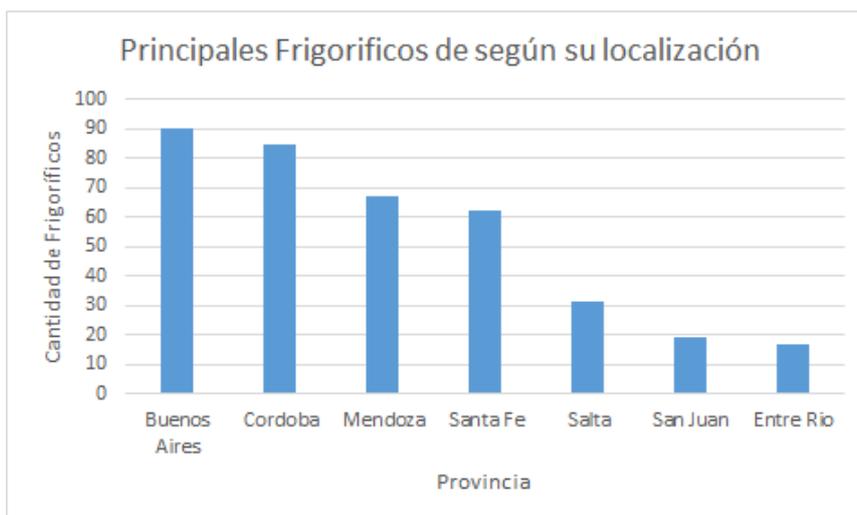


Figura 1.22. Frigoríficos. [1.43]

En primera instancia cabe destacar que Mendoza, Salta y San Juan quedan descartadas ya que no se encuentran en la zona centro del País. Se puede ver que Buenos Aires y Córdoba es donde se radican la mayor parte de frigoríficos. Por cuestiones de localización y cercanía de los principales puertos y rutas del país se decidió radicar la industria en la provincia de Buenos Aires.

En la Figura 1.23 se destacan los principales frigoríficos (rojo) y parques industriales (azul) en Capital Federal y Gran Buenos Aires, zona donde hay mayor concentración de estos establecimientos.

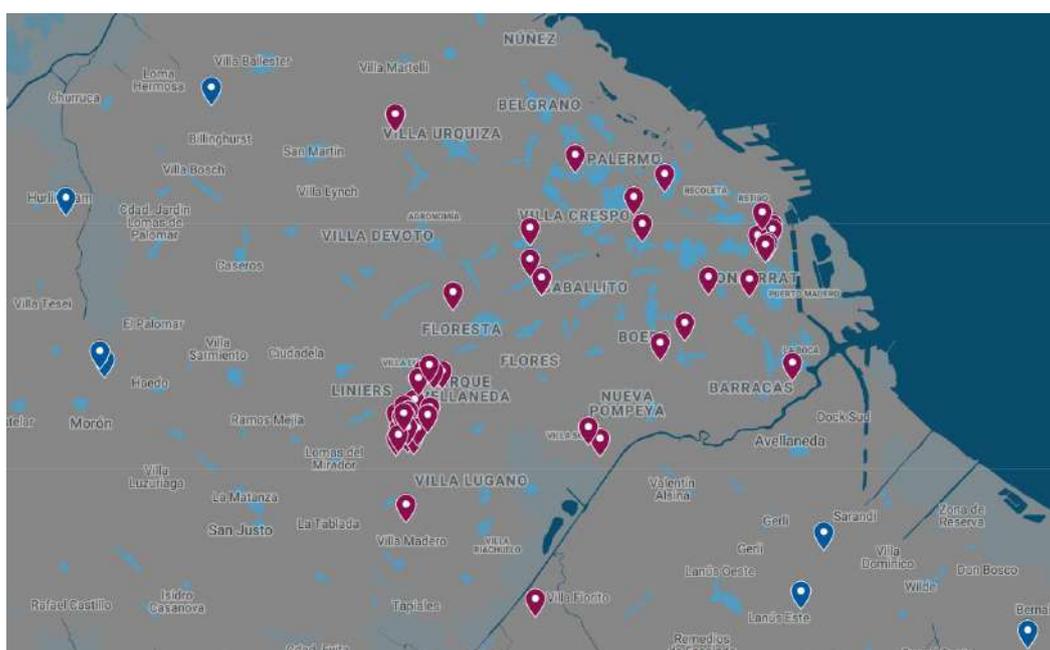


Figura 1.23. Locación de frigoríficos y parques industriales.

Claramente se ve que la mayor concentración de frigoríficos se encuentra en la zona de mataderos, por lo que será una zona primordial de recolección. Además, se tratará de hacer el menor recorrido posible para reducir los costos de transporte al mínimo.

Los principales Parques industriales de esta zona son:

1. La Cantábrica en Haedo.
2. Parque Industrial y Logístico Good Park S.A en Hurlingham.
3. Parque industrial Newton en San Martín.
4. Parque Industrial Villa Luján Avellaneda en Sarandí.
5. Parque Industrial Lanús (CEPILE).

De todos ellos se destacan Parque Industrial Villa Luján y el Parque industrial de Lanús como los principales candidatos, albergando 31 y 45 empresas respectivamente.

El parque industrial Lanús es un complejo que está casi por completo ocupado, mientras que el parque Industrial Villa Luján es un parque relativamente nuevo con mayor espacio disponible.

Debido a la mayor disponibilidad de tierras se selección al parque industrial Villa Luján, ubicado en Gral. Heredia 3220, Gerli, Provincia de Buenos Aires, Argentina como el lugar para radicar las instalaciones.

## 1.11 Definición de la capacidad de la planta

Acorde a SENASA, los frigoríficos de Buenos Aires faenan 545.000 vacas/mes (6.546.360 vacas/año). Siendo el peso promedio de una vaca para faena 400 Kg/vaca (datos de carnicerías locales).

$$6.546.360 \text{ vacas/año} \cdot 0.4 \text{ ton/vaca} = 2.618.544 \text{ ton carne/año}$$

Siendo que un 4% de la carne es efectivamente sebo.

$$0.04 \cdot 2.618.544 \text{ ton carne/año} = 104.741 \text{ ton sebo/año} = 12 \text{ ton sebo/h}$$

En la nota Infoveloz “La mafia de la grasa”, 120.000 ton sebo/año son vendidas a empresas (13,69 ton sebo/h). El SENASA reporta que el 51% de las vacas es faenada en Buenos Aires, por lo tanto, se podría asumir que el 51% del sebo vendido es de la provincia de Buenos Aires.

Esto indicaría que 6,98 ton sebo/h (= 7 ton sebo/h) son comercializadas en Buenos Aires. Dado que anteriormente se calcularon que se producen 12 ton sebo/h en la provincia, esto

dejaría unas 5 ton sebo/h para utilizar. Esta será la capacidad de la planta, de manera de aprovechar la máxima cantidad de materia prima posible, sin la necesidad de competir por su obtención o de dejar sin mercado a otras industrias.

Utilizando esta capacidad de planta, se logra producir nominalmente 1,642 ton/h de AG, lo que equivale al 0,66% del mercado chino, al 4,5% del mercado de América Latina, y al 0,79% del mercado europeo en 2017. Dentro de América Latina ya se ha mencionado a Brasil como un potencial cliente, trayendo como consecuencia menores restricciones comerciales debido a pertenecer al MERCOSUR.

Teniendo en cuenta los crecimientos de los mercados que se espera en el futuro próximo (mencionados en apartados anteriores), la planta que aquí se está proponiendo, es capaz de satisfacer parte de la demanda en crecimiento.

## 1.12 Justificación preliminar del proyecto

En virtud de justificar la construcción preliminar de la planta deben tenerse en cuenta varios factores. En primer lugar, no existen en el país demasiados competidores, dejando lugar a la incorporación de un nuevo productor. Este dato no es poco relevante, ya que dada la situación económica que atraviesa Argentina, tener que competir por la venta de productos no es favorable bajo ningún aspecto. No obstante, no es sencillo encontrar datos precisos sobre la demanda de AG dentro del país. Conociendo más detalladamente la situación de mercados extranjeros, es más coherente apuntar a la exportación de los AG. En cuanto al emulsificante GMS-40, sí se sabe que en el país hay una demanda insatisfecha, con lo cual dicho producto puede ser comercializado internamente.

Se puede observar que el mercado de AG se encuentra en crecimiento constante. Si se hace especial hincapié en los tres ácidos que se producirán, en la sección 1.3.3 se detallan las tasas de crecimiento anuales esperadas para cada uno de ellos. El crecimiento en el consumo de los AG garantiza una demanda para un nuevo jugador en el mercado.

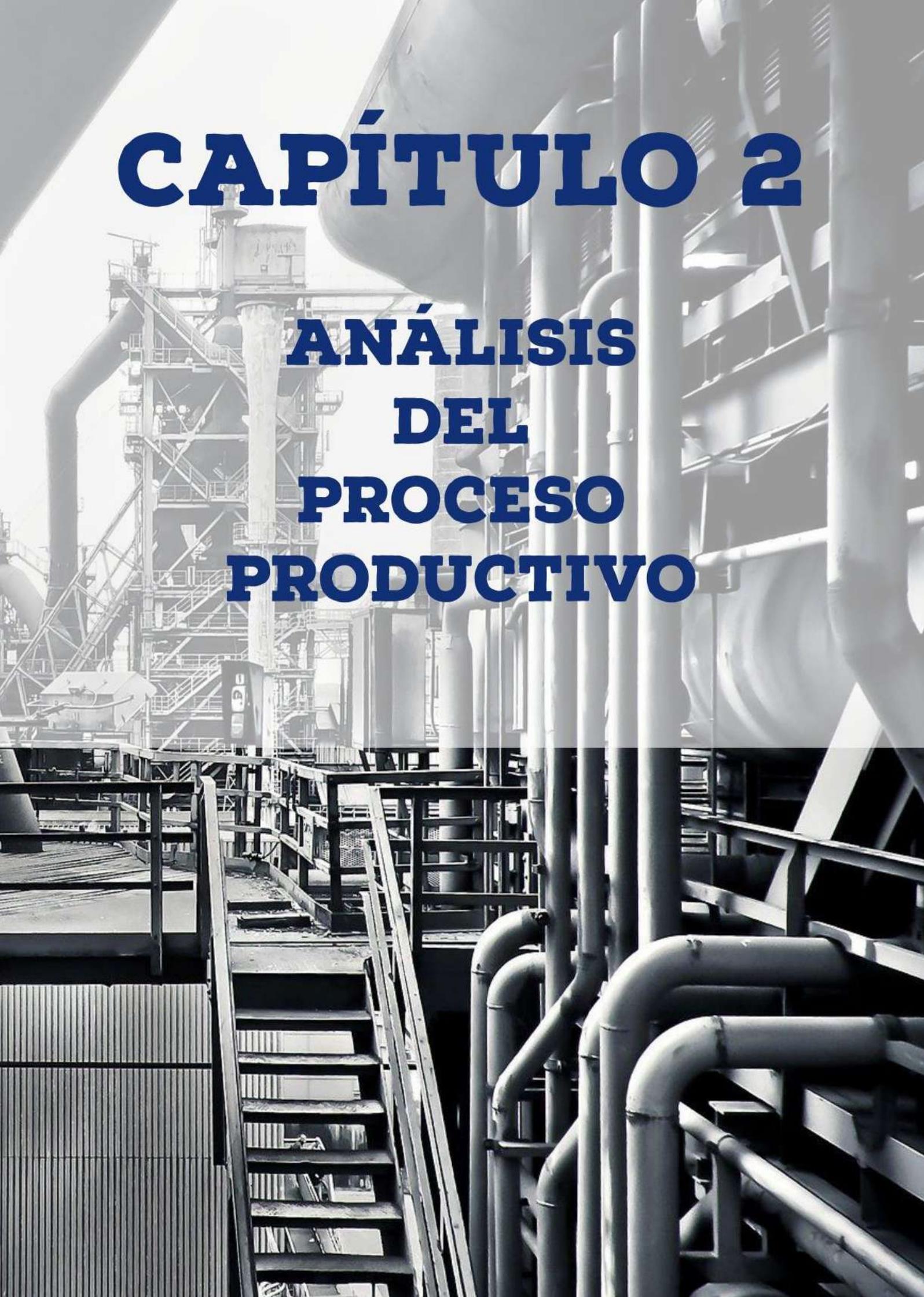
Si se quiere ir más allá de las cifras del mercado, solo hay que analizar la versatilidad del producto. Si bien ya se han mencionado algunos usos comunes de los ácidos, su aplicación en diversos sectores garantiza su demanda. Dado el nivel de pureza de los AG a producir, en el futuro se puede lograr expandir el mercado objetivo, llegando a nuevos clientes (de no ser internos, se enfocará a clientes externos).

Finalmente, la disponibilidad y el costo de la materia prima es una oportunidad que no debe desperdiciarse. A priori no se tendrían inconvenientes mayores para conseguir el sebo en rama, y los productos se venden a un precio bastante mayor del que se consigue la grasa de vaca.

En resumen, en un mercado que se espera que siga en crecimiento, sin demasiados competidores locales y con posibilidad de adquirir una materia prima abundante (y barata), el proyecto apuntaría a ser factible.

# **CAPÍTULO 2**

## **ANÁLISIS DEL PROCESO PRODUCTIVO**



## Objetivos

- Definir la tecnología del proceso (pretratamiento, reactores y sistema de purificación).
- Estimar la Efectividad global de Proceso (EGP).

## 2.1 Selección de la Reacción Química

En el capítulo 1 se han mencionado algunas rutas posibles de reacción para llevar a cabo tanto la hidrólisis como la transesterificación de los triglicéridos. La selección de la ruta de reacción óptima recae, en forma general, en dos ramas de la química: la termodinámica y la cinética.

La termodinámica es la ciencia que se encarga del estudio de las relaciones entre calor, trabajo y energía que posee un sistema en el equilibrio. El equilibrio químico es el estado que se alcanza de forma teórica a tiempo infinito, a partir del cual las composiciones de las sustancias permanecen invariantes (las velocidades de reacciones directa e inversa se igualan). Es relevante mencionar que cuando se habla de reacciones, no necesariamente implican un cambio químico. Las transformaciones de una fase a otra (cambio físico) también se pueden escribir como una reacción en equilibrio.

La termodinámica, en resumen, permite establecer si una reacción química es energéticamente posible y, de ser así, las composiciones en el equilibrio. Sin embargo, no establece cuál será la velocidad de reacción, ni cómo se lleva a cabo (denominado mecanismo de reacción).<sup>[2.1]</sup> Aquí es donde entra la cinética.

La cinética química, por su parte, permite determinar la rapidez a la cual los reactantes se transforman en productos, así como también establecer posibles mecanismos para una reacción determinada.

Llevar a cabo un análisis teniendo en cuenta ambas disciplinas es necesario, pero no suficiente. Se deben considerar también factores económicos, de seguridad e higiene y, no menos importante, factores ambientales. Estos últimos han ido tomando más y más relevancia en los últimos años, tal como se ha mencionado en el capítulo anterior.

Se ha decidido utilizar el proceso Colgate-Emery para la hidrólisis de grasas, y una reacción catalizada de forma heterogénea para la transesterificación. En las secciones siguientes se pretende realizar cualitativamente un breve estudio de las reacciones.

## 2.1.1 Análisis Termodinámico cualitativo

### 2.1.1.1 Reacción de hidrólisis de la grasa

Para comenzar con el análisis se presentará el sistema de reacciones serie-paralelo que se desarrollan en el reactor (Figura 2.1).

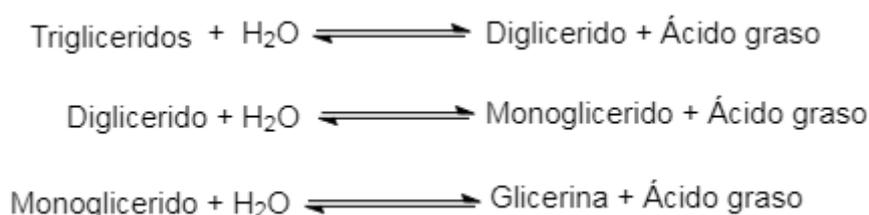


Figura 2.1. Sistema de reacciones de hidrólisis

La termodinámica trabaja principalmente con las llamadas funciones de estado, las cuales no varían según cómo la reacción sea llevada a cabo, sino que son puramente dependientes del estado inicial y final del sistema. Dentro de este grupo se destaca una en particular, la energía libre de Gibbs (o G para abreviar). El cambio en esta función ( $\Delta G$ ) permite determinar si un proceso es espontáneo ( $\Delta G < 0$ ), o no ( $\Delta G \geq 0$ ). Vale aclarar que también es posible trabajar con funciones que no son de estado, como el calor, el trabajo, etc.

Otra de las funciones de estado es la entalpía (H). Con ella se puede tener una noción de la capacidad de un sistema de liberar o absorber calor del medio (si el sistema es abierto), dependiendo si la variación de la misma toma valores positivos o negativos. Para el primer caso, es decir  $\Delta H > 0$  se trata de una reacción endotérmica, mientras que para el caso  $\Delta H < 0$  se trata de una reacción exotérmica.

Otra variable de interés es la entropía (S). Ésta representa el grado de desorden molecular de un sistema. La principal característica, acorde a la segunda ley de la termodinámica, es que siempre el  $\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$ . Dónde universo se refiere a los alrededores + sistema.

Con los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  se pueden obtener los valores de  $\Delta G$  y así analizar la factibilidad de la reacción. La definición de  $\Delta G$  a presión y temperatura constante es:

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S$$

Es importante destacar que los valores de H y S dependen del estado del compuesto que se analice. Muchas veces, debido a las presiones y temperaturas que se manejan en la operación los gases no pueden considerarse ideales. Aquí la famosa ecuación de estado  $PV=nRT$  falla terriblemente.

Se han diseñado ecuaciones de estado cúbicas más precisas (Peng-Robinson, SRK, entre otras) para modelar el comportamiento de gases. Los valores reales de entalpía y entropía pueden calcularse entonces utilizando las leyes de Maxwell. Esto puede resultar tedioso y no muy práctico. Por ello se han desarrollado las propiedades residuales. Las mismas se definen, a presión y temperatura constantes, como:

$$\text{Propiedad residual} = \text{Propiedad real del compuesto} - \text{Propiedad del compuesto como gas ideal}$$

Existen muchos métodos para calcular las propiedades residuales, muchos basados en correlaciones de varios parámetros. Wang (2011) <sup>[2.2]</sup>, ha calculado valores de propiedades residuales de triglicéridos, monoglicéridos, diglicéridos y ácidos grasos. En su estudio consideró que los productos de reacción eran ácido esteárico, oleico y linoleico. Para estimar las propiedades de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos, las propiedades fueron calculadas acorde a la contribución de cada grupo funcional de la molécula. <sup>[2.2]</sup>

Astri et al. (2018) ha hecho un procedimiento similar a Wang, donde expone los resultados de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$  para la hidrólisis sin catálisis de triglicéridos en condiciones normales de presión y temperatura; y para las condiciones del proceso Colgate-Emery (250°C y 50 bar) <sup>[2.3]</sup>. Debe mencionarse que para la estimación de las propiedades los triglicéridos han sido simplificados a trioleína, aunque para un análisis preliminar esto no impactará fuertemente.

Tabla 2.1. Resultados obtenidos por Astri et al. <sup>[2.3]</sup>

	1 atm y 25°C	50 bar y 250°C
$\Delta H_{\text{reacción}}$	129.99 KJ/mol.K	-320.61 KJ/mol.K
$\Delta S_{\text{reacción}}$	-0.11 KJ/mol.K	-0.52 KJ/mol.K

$\Delta G$ reacción	161.84 KJ/mol.K	-47.42 KJ/mol.K
---------------------	-----------------	-----------------

Es evidente de los resultados anteriores que la hidrólisis de TG no puede llevarse a cabo en condiciones de presión y temperatura ambiente, ya que no es termodinámicamente posible. El proceso Colgate-Emery, al utilizar condiciones de temperatura y presión elevadas, hace factible esta reacción. La condición de alta presión en realidad se debe a poder mantener el agua en estado líquido, para favorecer el contacto entre la fase aceite y la fase acuosa, mejorando factores relacionados a fenómenos de transporte.

En capítulos siguientes se realizarán cálculos más precisos para nuestro sistema. Por lo pronto, resulta interesante calcular la constante de equilibrio de la reacción en condiciones de temperatura y presión elevadas.

$$K_{eq} = e^{-\left(\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{R \cdot T}\right)}$$

Realizando el cálculo con los resultados de Astri<sup>[2.3]</sup>, se llega a una constante de equilibrio extremadamente alta, dejando ver que la conversión completa de la reacción es, para fines prácticos, posible.

Otras vías posibles se llevan a cabo en condiciones diferentes. La saponificación se realiza a 100°C y presión atmosférica; la reacción catalizada por enzimas se lleva a cabo entre 50-65°C y presión atmosférica; y las reacciones catalizadas por ácidos suelen ocurrir entre 110-160°C y presión atmosférica o 30 bares<sup>[2.4][2.5]</sup>. La diferenciación entre procesos en realidad recae sobre la cinética.

### 2.1.1.2 Reacción de glicerólisis de triglicéridos

La reacción de transesterificación puede describirse completamente en los siguientes pasos. (Figura 2.2)

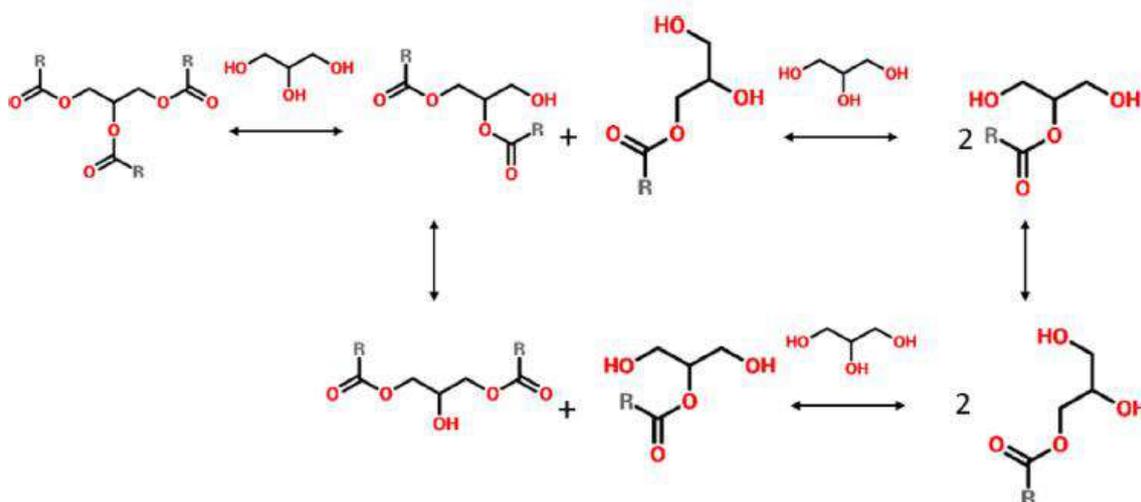


Figura 2.2. Reacción completa de glicerólisis. [2.6]

Donde todas las especies están en equilibrio. Este sistema es muy complejo y difícil de cuantificar, ya que, si bien experimentalmente se pueden medir las concentraciones globales de los compuestos, no es posible medir de forma sencilla la ubicación de las cadenas carbonadas. Una simplificación aceptada por muchos autores es suponer que la reacción tiene solo 2 pasos, es decir de triglicéridos a diglicéridos y de estos últimos a monoglicéridos, pero estos sin diferenciarlos entre  $\alpha\beta$ , es decir una composición general de monoglicéridos [2.6]. (Figura 2.3)

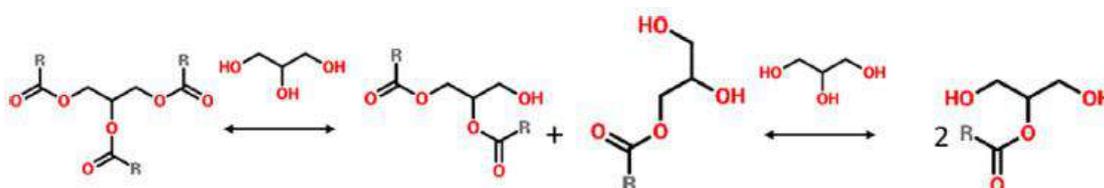


Figura 2.3. Mecanismo simplificado de la glicerólisis. [2.6]

Los conceptos termodinámicos anteriormente mencionados son universalmente válidos. Para evitar repetir nuevamente en su definición, directamente se mostrarán los datos. (Figuras 2.4 y 2.5).

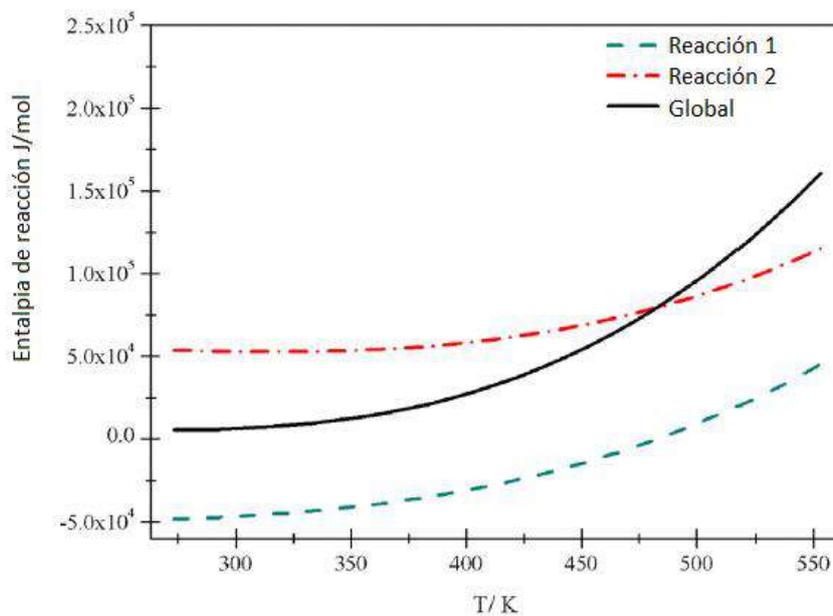


Figura 2.4. Variación de la entalpía de reacción según la temperatura. [2.6]

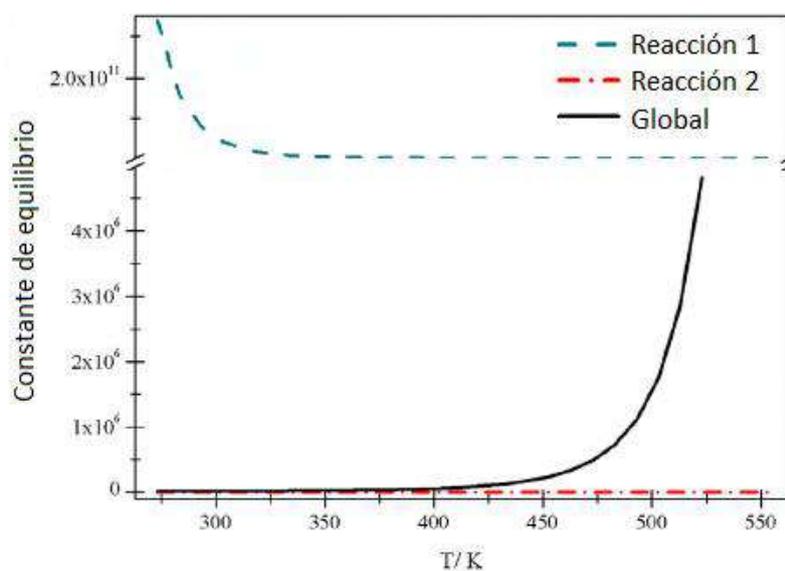


Figura 2.5. Constante de equilibrio según la temperatura. [2.6]

Como se muestra en la Figura 2.4 la reacción global es endotérmica para cualquier temperatura de reacción, por lo que será necesario aportar calor al sistema para evitar que este se detenga.

Con respecto a la Figura 2.5, se encuentra que, a valores de temperatura bajos, la constante de la reacción “2” es muy baja, indicando que esta es la etapa limitante. Por ende, al trabajar a altas temperaturas será factible obtener conversiones mayores en un tiempo de operación coherente. Como consecuencia de la Figura 2.5 y de lo mencionado por Qinli et al <sup>[2.6]</sup>, se puede observar que será necesario trabajar como mínimo a 473K para tener garantizar tener una constante de equilibrio lo suficientemente alta.

Cabe destacar que si bien las escalas de las figuras anteriores utilizadas por los autores <sup>[2.6]</sup>, no son las óptimas, son útiles para observar el comportamiento del sistema. Pasar los datos anteriores a una escala semilogarítmica trae consigo un error significativo y por ello no se ha optado por esta alternativa.

## 2.2.2 Análisis cinético cualitativo

En términos generales un análisis cualitativo de la cinética permite determinar a priori que tipo de reactor se utilizará (TUB, TAC, lecho fijo, etc.), que catalizador se pondrá en uso de ser necesario y como lograr una mayor selectividad.

### 2.2.2.1 Reacción de hidrólisis de la grasa

El esquema de reacciones de la Figura 2.1 muestra que tendremos, en principio, 3 reacciones ocurriendo a la vez dentro del reactor. ¿Cómo se logra maximizar la cantidad de producto deseado, es decir, la selectividad? Lo primero es definir cuál será ese compuesto de interés. En el caso que se presenta, lo que se desea obtener son ácidos grasos. A simple vista esto representaría una gran simplificación. En primer lugar, porque esto implica que no existe la necesidad de buscar un catalizador específico, que promueva más una reacción que otra.

En segunda instancia se debe remarcar que todas las reacciones generan ácidos grasos y los mismos no se consumirían por ninguna otra reacción. A decir verdad, a medida que se produce glicerina, la misma puede reaccionar con los triglicéridos o con los ácidos grasos. No obstante, siendo que la solubilidad de glicerol en agua es mucho mayor que la solubilidad en la fase del aceite, estas reacciones secundarias no serán muy significativas (ya que los reactivos deben estar en la misma fase para reaccionar).

Por lo anterior, la opción de aumentar el tiempo de residencia en el reactor parece ser muy conveniente, siendo que el sistema a tiempos muy largos termina generando los componentes buscados.

En cuanto a la selección cualitativa del reactor, se debe conocer en principio la cinética del sistema. Este sistema de reacciones ha sido razón de mucho estudio en los últimos años debido a alternativas para la creciente demanda de biodiesel. Diversos trabajos han intentado proponer un modelo cinético. Por ejemplo, Jeffrey et al. han propuesto que las reacciones pueden aproximarse a un pseudo-primer orden irreversible para cada una de las etapas si se usa un exceso de agua <sup>[2.7]</sup>. Rifai et al. luego han negado que esto pueda ser así. <sup>[2.8]</sup>. Aunque se trabaje con exceso de agua, los resultados experimentales para el proceso continuo se aproximan mucho mejor si se tiene en cuenta que las reacciones son reversibles de segundo orden global (reacciones elementales).

En esencia, los detalles del modelo matemático se discutirán en capítulos posteriores. Lo que sí debe ser tenido en cuenta es que las reacciones parecen seguir un modelo del tipo ley de la potencia de orden positivo. Esto da la pauta que el reactor más conveniente para elegir es un reactor tipo tubular, donde la velocidad de reacción promedio resulta mucho mayor que para un reactor TAC, para reacciones tipo ley de la potencia de orden positivo.

A nivel industrial, existen diversas alternativas para llevar a cabo la reacción. El proceso más utilizado es el Colgate-Emery, el cual ya ha sido explicado. Si se pone más detalle en la reacción, se observa que la misma ocurre en la fase aceite ya que los triglicéridos son insolubles en el agua. La necesidad de altas temperaturas en el proceso se relaciona con la dificultad de solubilización del agua en la fase oleosa. Esto implica que existe una resistencia a la transferencia de masa importante en la reacción a temperaturas bajas. Si se trabaja en las condiciones del proceso Colgate, la solubilidad del agua aumenta considerablemente, favoreciendo la reacción.

La reacción presenta de igual forma una etapa “lag” al comienzo debido a la baja concentración de agua en el aceite (Figura 2.6). A medida que la reacción se lleva a cabo, se producen AG. Los mismos aumentan ligeramente la solubilidad del agua en fase orgánica, lo cual aumenta el flujo de masa de agua, incrementando la concentración y acelerando la reacción. Una alternativa al proceso Colgate consiste en reciclar parte de los AG para acelerar la reacción desde el inicio, pero esto implica desplazar los equilibrios hacia reactivos por el principio de Le Chatelier, lo que en definitiva limita la conversión máxima a obtener.

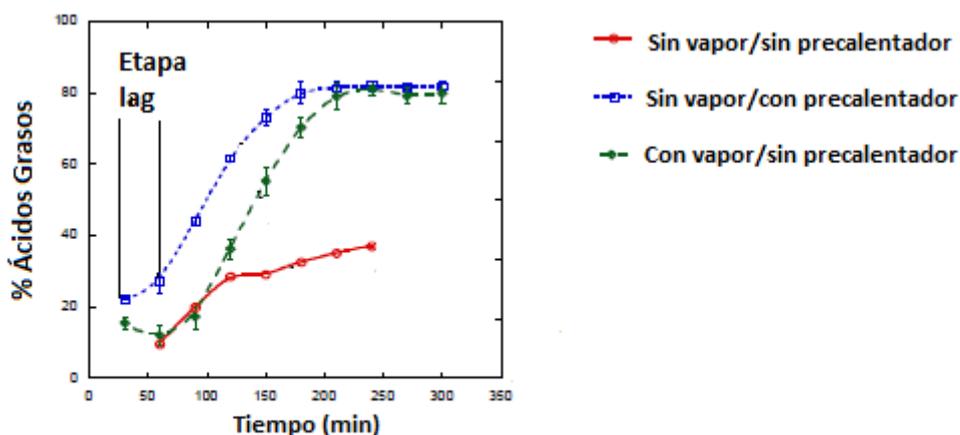


Figura 2.6. Conversión vs tiempo en la reacción, comparando los efectos de alimentar parte de agua como vapor y precalentar los reactivos. [2.2]

De los resultados anteriores puede verse la importante necesidad de precalentar las corrientes antes del reactor, o de inyectar una parte de agua como vapor. Otro factor relevante es la relación agua-aceite que se utilice. Si bien existe una gran variabilidad en la relación utilizada, acorde a Zarli (2019) [2.9], industrialmente se utiliza una cantidad de agua de entre el 40% y el 60% en peso de la corriente de aceite. Esto garantiza trabajar con un exceso molar de agua, aumentando la conversión máxima a obtener por dos factores: el primero por el exceso de reactivo en sí, y el segundo por la extracción continua de glicerina hacia la fase acuosa. Los reactores que se utilizan son torres a contracorriente, las cuales permiten mejorar la transferencia de masa (característica inherente de este tipo de equipos). Es relevante mencionar que la torre puede verse como una analogía a un reactor tubular, reforzando los análisis anteriores.

Otras alternativas consisten en la catálisis homogénea ácida y la catálisis homogénea básica (saponificación). El proceso Twitchell (catálisis homogénea ácida) también ha sido descrito, incluyendo las desventajas del mismo. En la actualidad debido a la gran cantidad de ácido necesaria, la necesidad de mano de obra y los tiempos largos de reacción, no se considera como viable esta vía.

La saponificación por su parte recibe dicho nombre ya que esta reacción es utilizada para la fabricación de jabones (que son las sales iónicas de ácidos carboxílicos). Si bien las condiciones de la reacción son moderadas, seleccionar esta ruta implica:

- Utilizar un compuesto ambientalmente contaminante como catalizador
- Dificultad en la separación posterior para reutilizar el catalizador

- La necesidad de tratar la corriente, ya sea para volver a utilizarla o para desecharla. Esto incluye el proceso de neutralización.

Debe remarcarse que en este proyecto se intentará, dentro de lo posible, seguir los lineamientos de la ingeniería verde. Autores también han investigado también la posibilidad de utilizar catalizadores del tipo heterogéneos, lo cual también ya ha sido mencionado en el capítulo pasado.

Una alternativa adicional es la catálisis mediante el uso de enzimas, nuevamente ya explicada. Resulta muy cara debido a los precios del catalizador y los tiempos de reacción absurdamente largos.

Finalmente puede llevarse a cabo la reacción en condiciones supercríticas. Cabe destacar que los requisitos energéticos del proceso son excesivamente altos, la conversión alcanzada no difiere mucho del proceso Colgate; pero sobre todo utilizar condiciones supercríticas trae dificultades como la posible oxidación de los ácidos grasos. Es evidente que no es factible utilizar esta ruta.

## 2.2.2.2 Transesterificación de los triglicéridos con glicerina.

Resulta útil establecer el mecanismo de reacción. En primera instancia el mecanismo planteado en el apartado termodinámico es satisfactorio ya que involucra los principales componentes y hace una simplificación con respecto a la posición de las cadenas, es decir considera una concentración global de  $\alpha$  y  $\beta$  monoglicéridos. (Figura 2.3)

Existen 3 formas de producir estos compuestos. El proceso enzimático, la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea.

La primera forma de producción como se ha mencionado en el capítulo anterior, tiene una gran selectividad con respecto a los monoglicéridos, pero tiene serios inconvenientes a la hora de la separación de la enzima. Además, como no se puede trabajar a altas temperaturas debido a que las enzimas se desnaturalizan y pierden su efecto, los tiempos de reacción son muy altos para un sistema en continuo. Es por ello que esta forma de producción queda limitada a reacciones del tipo batch.

La catálisis homogénea, al igual que en la hidrólisis, utiliza bases para aumentar la producción y es la forma más usada para la producción industrial. Las desventajas ya han sido destacadas

Por último, la producción por catálisis heterogénea es una forma más ecológica de producción, simplifica la separación del catalizador (ya que el mismo se encuentra en estado sólido), y además con ella se puede obtener selectividades superiores a la catálisis homogénea.

Sin embargo, para lograr lo anterior se debe seleccionar el catalizador correcto para la reacción. La característica esencial que debe tener es que tenga sitios activos básicos. Así como en el caso homogéneo, esta característica favorece en gran medida la velocidad de reacción. En la figura 2.7 se muestra una comparación entre los principales catalizadores utilizados.

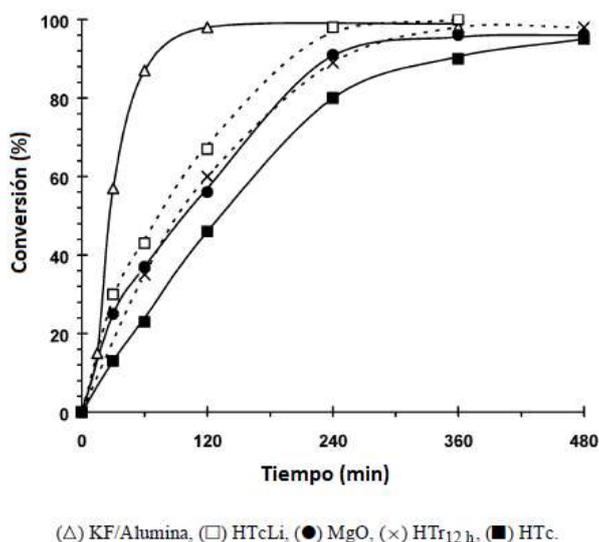


Figura 2.7. Diferentes catalizadores usados para la catálisis heterogénea. [2.10]

Como se puede ver en la Figura 2.7, los principales catalizadores son:

- Fluoruro de potasio soportado en alúmina
- Óxido de magnesio

→ HTx, son las denominadas hidrotalcita, es decir compuestos de Al-Mg calcinados en diferentes proporciones.

En primera instancia se observa que el fluoruro de potasio soportado en alúmina tiene una actividad sorprendente con respecto al resto. El principal inconveniente es que es un catalizador que se produce solamente en laboratorios y es muy cara su preparación, por lo que su implementación a nivel industrial no es posible a la fecha. Además cabe destacar que las hidrotalcitas son más caras que el óxido de magnesio y además se ha encontrado experimentalmente que la selectividad que ofrecen es muy similar al MgO.<sup>[2.11]</sup>

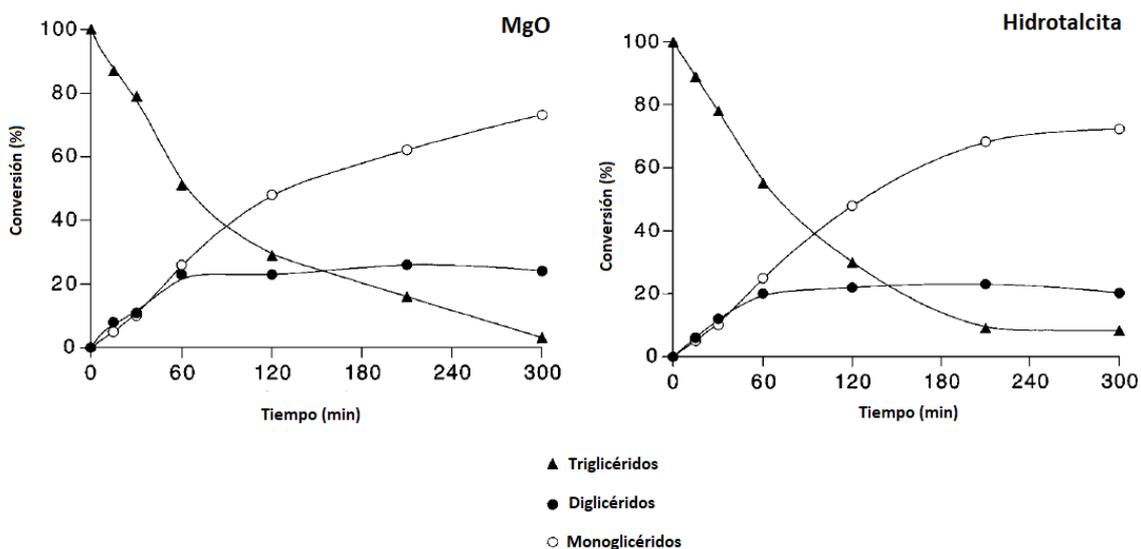


Figura 2.8. Selectividades obtenidas con los catalizadores a 513K.<sup>[2.11]</sup>

Como se puede ver el MgO llega a mayores conversiones al mismo tiempo que las hidrotalcitas.

Ahora bien, como se mencionó anteriormente otro catalizador prometedor es el glicerolato de zinc. Serafini et.al.<sup>[2.30]</sup> realizaron un estudio muy profundo del correspondiente catalizador, siendo esta investigación hecha en nuestro país. En el mismo se muestran tanto las características generales del catalizador como datos muy específicos del mismo. A continuación, se muestran los datos cinéticos obtenidos por Serafini et.al.<sup>[2.30]</sup>

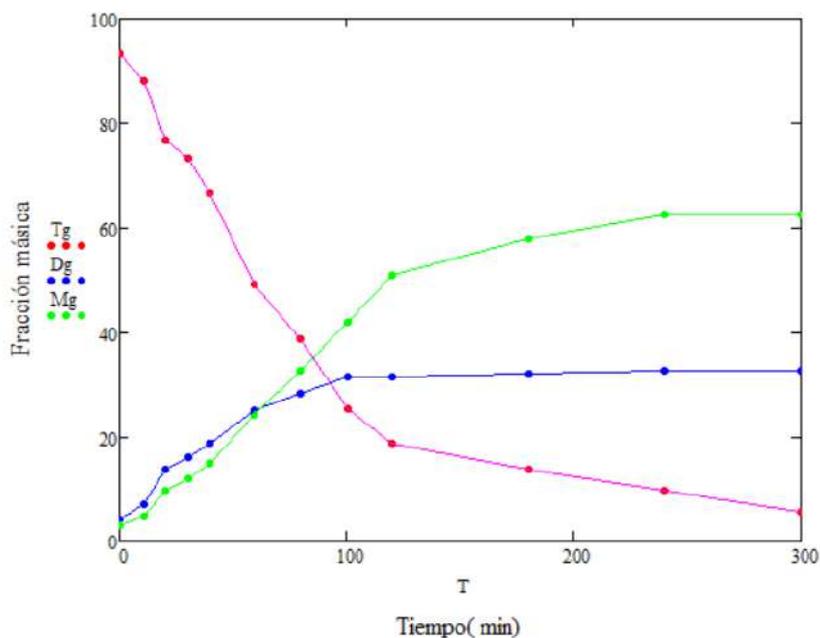


Figura 2.9. Transesterificación con Glicerolato de Zinc al 3%.

Como se puede observar tanto la selectividad como el tiempo de reacción es muy similar al encontrado por Corma et.al<sup>[2,11]</sup> con su catalizador. A continuación, se representan en el mismo gráfico tanto los datos obtenidos para el MgO como para el glicerolato de zinc. La curva continua representa los datos del glicerolato de Zinc mientras que los puntos representan los datos del óxido de Magnesio.

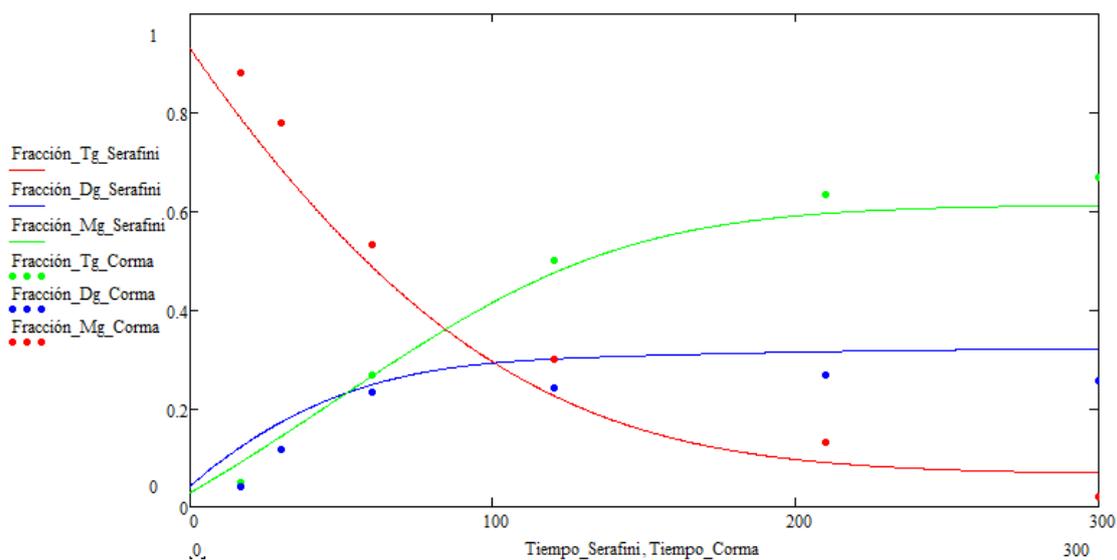


Figura 2.10. Comparación de datos experimentales. Glicerolato de Zinc 3% (línea continua), MgO 4% (puntos).

Como se puede observar tanto la selectividad como el tiempo de reacción es muy similar. Se puede notar que la selectividad del MgO es un poco superior. Dada la similitud entre los catalizadores, cualquiera de los dos podría ser utilizado perfectamente.

De todas formas, se ha decidido utilizar el glicerato de zinc por las siguientes razones.

- Precio similar entre ambos
- No es necesario obtener conversiones del 60% de MG, ya que el requisito de producción es GMS 40, por lo que la mayor selectividad del MgO no resulta relevante.
- Mayor cantidad de datos provistos para el caso del glicerolato de zinc, mientras que para el MgO con los datos presentados por el autor resultaría muy difícil proponer un modelo.
- El glicerolato de zinc es un catalizador novedoso propuesto en 2019.<sup>[2.30]</sup>
- Es muy sencilla su síntesis.

## 2.3 Elección de las vías de reacción

Es necesario aclarar un punto antes de continuar. El proceso perfecto NO existe. Todas y cada una de las alternativas mencionadas anteriormente posee ventajas y desventajas, lo cual es normal en cualquier industria. Muchas veces debe asumirse una solución de compromiso, basarse en conocimientos heurísticos que hayan sido adquiridos, o tomar un criterio ante una decisión.

Si bien la saponificación ha sido tenida en cuenta como posible ruta, considerando todo lo anterior se ha seleccionado para la hidrólisis el proceso Colgate-Emery. ¿Por qué? En primer lugar, el proceso destaca del resto por la ausencia de catalizador para llevar a cabo la reacción. De esta forma se evita el agregado de un agente externo contaminante como pueden ser las bases o los ácidos. Quizá la mayor crítica que se le puede hacer a esta vía son las condiciones de operación, es decir, alta temperatura y alta presión. Las altas temperaturas implican un costo energético para calentar las corrientes, mientras que las altas presiones pueden llegar a generar condiciones no seguras en la planta y la necesidad de materiales resistentes en la construcción.

Respecto a la primera crítica, el proceso Colgate sigue el más utilizado industrialmente, y existen autores que afirman que es el proceso más económicamente factible debido a las

altas conversiones posibles en poco tiempo, a la minimización de los desechos, y a la integración energética que puede llevarse a cabo. [2.3]

En cuanto a las presiones elevadas, existen formas de minimizar los riesgos de la operación. Por ejemplo, pocos equipos en la actualidad no poseen sistemas de control que permitan minimizar los riesgos; se puede aislar el equipo a alta presión a una zona de planta donde no haya circulación excesiva de personal, y se puede capacitar a los operarios que deban ejercer sus tareas cerca del reactor de hidrólisis; pero aún más importante es llevar a cabo un buen plan de mantenimiento preventivo, asegurando la integridad mecánica de la torre.

En resumen, la selección es debido a ser el proceso más económicamente factible, que no genera contaminación, y que los productos son bio-degradables. Por otro lado, August G. L. y Serge M. P. mencionan en su patente [2.12] que la separación de componentes luego de la saponificación puede ser excesivamente cara.

En cuanto a la transesterificación, se ha tomado la decisión de apartarse del proceso más utilizado industrialmente: la catálisis homogénea básica. Como se ha discutido anteriormente, la catálisis homogénea presenta graves problemas ambientales debido a los compuestos que se utilizan. Es por ello que optando por una ruta heterogénea se evitan dichos problemas. Por esto, y por la facilidad de separación del catalizador es que ha escogido esta ruta como la más factible.

### 2.3.1 Definición de las condiciones del proceso

Para resumir lo explicado anteriormente, a continuación, se mencionan las condiciones en que se operarán los procesos.

Tabla 2.2. Condiciones de operación.

Reacción	Temperatura de operación	Presión de operación	Catalizador	Tipo de reactor
Hidrólisis	250°C	50 bar	No catalizada	Reactor tubular a contracorriente
Transesterificación	240°C	1 bar	Gly-Zn	Reactor Slurry

## 2.4 Selección de las etapas de purificación.

### 2.4.1 Pretratamiento del sebo en rama

En el capítulo anterior se determinó que las fuentes principales de materia prima son los comercios con venta al mostrador, es decir, las carnicerías y frigoríficos. Es importante tener en cuenta que para favorecer los cálculos la misma ingresa a la planta completamente como sebo en rama, libre de huesos. El proceso de pretratamiento del sebo en rama consta en una serie de etapas de las que se obtendrá como producto principal el sebo purificado y chicharrón como subproducto.

Como se mencionó el porcentaje de rendimiento del sebo es del 60%, el 30% corresponde a humedad y el 10% restante al subproducto. <sup>[2.13]</sup> Estos rendimientos se encuentran expresados desde que la materia prima ingresa hasta luego de la filtración y prensado. El pretratamiento tiene como objetivo la remoción de:

- Proteínas (Chicharrón)
- Fosfolípidos no hidratables
- Fosfolípidos hidratables
- Humedad

Una vez que la materia prima ingresa a la planta es descargada en tolvas para su almacenamiento. Dichas tolvas se encuentran conectadas con una trituradora para llevar a cabo el proceso de trituración y así obtener partículas de un tamaño uniforme (30 mm) que facilitaran el tratamiento térmico y brindaran un menor costo de operación. <sup>[2.14]</sup>

Generalmente, el proceso de cocción usado para el sebo es por vía seca (dry rendering) y en forma continua. El sebo en rama, el cual posee un punto de fusión de 36-38°C, es fundido a en tanques horizontales calefaccionados con camisa de vapor y agitación interna. Esta operación puede realizarse bajo presión, vacío o presión atmosférica. Usualmente se opera a una presión de hasta no más de 6 bar para el vapor vivo, con agitadores a bajas revoluciones para evitar la adherencia en las paredes. La temperatura aplicada no debe ser muy elevada ya que los ácidos grasos se oscurecen con facilidad. En este proceso se logra la formación de dos fases: una líquida compuesta por materia grasa fundida, y una sólida compuesta principalmente por proteínas (chicharrón).

La separación de ambas fases se realiza por medio de una etapa de filtración. El chicharrón filtrado contiene un alto porcentaje de grasas que pueden ser recuperadas por una etapa de prensado a una presión de aproximadamente 172 bares. <sup>[2.15]</sup> Las grasas recuperadas son conducidas a la corriente que sale del equipo de filtración con las grasas fundidas. El chicharrón obtenido puede ser comercializado en la industria para la fabricación de harina de carne, la cual es ampliamente utilizada para la manufactura de alimento para animales. Por lo tanto, el subproducto obtenido da lugar a una disminución de efluentes generados en la planta.

A continuación, se utiliza la etapa de desgomado. Esta etapa de refinación del sebo se utiliza para la eliminación de las gomas hidratables y las no hidratables. El proceso consiste de dos partes: la primera donde se añade un ácido y luego el desgomado con agua o vapor. El sebo posee aproximadamente un 60% de fosfátidos hidratables y un 40% de no hidratables <sup>[2.16]</sup>. Los fosfátidos hidratables son aquellos que pueden ser eliminados directamente con el añadido de agua (forman un precipitado). Mientras que para el caso de los fosfátidos no hidratables se recomienda la utilización de un ácido previo al añadido de agua.

La primera parte del desgomado, consiste en agregar un ácido que permita llevar los fosfátidos no hidratables, en hidratables. Existe una gran variedad de ácidos a utilizar para esto. No obstante, se afirma que la posibilidad de utilizar ácidos comestibles es una ventaja, ya que si ante alguna inconveniente queda alguna traza en el producto, no hay mayor inconveniente. Es por ello que el ácido cítrico es ideal para su utilización. La adición del ácido debe llevarse a cabo a temperaturas no muy bajas para evitar cristalizaciones del aceite de sebo, y en cantidades no muy altas (0.3% en peso respecto al aceite es ideal). Entre 65 y 85°C es un rango de operación recomendado. Finalmente se deja que el ácido entre en contacto con la solución un breve periodo de tiempo. <sup>[2.17]</sup>

Durante la segunda parte del desgomado se agrega vapor o agua, idealmente entre un 2 y un 3% p/p respecto al aceite. El agua entra en contacto con todos los fosfolípidos hidratables y no hidratables (que ahora han sido transformados a hidratables), formando un precipitado. El tiempo de residencia es de aproximadamente 30 min. La temperatura es una variable importante ya que a altas temperaturas la eficiencia del desgomado es menor debido al incremento de la solubilidad de los fosfátidos en la grasa; por otro lado, a bajas temperaturas aumenta la viscosidad de los fosfátidos lo que conlleva a una difícil separación (o incluso puede haber cristalizaciones). Luego de la hidratación se utiliza una centrífuga para realizar la separación de ambas fases. <sup>[2.17]</sup>

## 2.4.2 Purificación de ácidos grasos

Luego de la hidrólisis y siendo que el reactor opera a contracorriente se obtendrán dos salidas: la llamada agua dulce (que posee casi en la totalidad agua y glicerina), y la corriente orgánica.

Respecto a la segunda, la corriente rica en AG es enviada primero a una serie de separadores instantáneos (flash), donde se aprovechan las altas temperaturas para lograr separar el agua de la mezcla. Es importante, como se ha mencionado en el capítulo anterior, que se logre remover eficientemente el agua, siendo que la misma ocasiona problemas en las etapas posteriores donde se necesita trabajar a presión reducida.

Esta serie de separadores flash pueden aprovechar las elevadas temperaturas del reactor, por lo que, generando una caída de presión importante antes del equipo, es posible la eliminación de un compuesto sin mayores gastos (inclusive puede evaluarse la operación a presiones levemente superiores a la atmosférica).

Principalmente se tendrá ácido esteárico, oleico y palmítico. Los primeros dos son ácidos de igual tamaño de cadena carbonada, difiriendo únicamente en un doble enlace. Esto produce que los puntos de ebullición sean muy similares entre sí. A priori parecería que la destilación no sería una opción conveniente para separar dichos compuestos.

La mezcla resultante se dirige a una torre de destilación donde se obtiene ácido palmítico purificado.

Finalmente, el residuo resultante, rico en ácido esteárico y oleico debe purificarse. Mediante pruebas piloto realizadas con el simulador UNISIM Desing 460.1, se ha descartado la posibilidad de utilizar una segunda torre destiladora dada la elevada cantidad de platos resultantes (aproximadamente 200 platos).

Por ello se han buscado alternativas utilizadas a nivel industrial, encontrando que la cristalización es un método de fraccionamiento conveniente. Se pueden distinguir dos maneras de llevarla a cabo. La primera es conocida como el “proceso Emersol” o “proceso Texaco”, donde se utiliza metanol al 90% o acetona como solvente para favorecer la cristalización de los ácidos saturados. Luego la torta de ácidos cristalizados es llevada a un filtro rotatorio donde es separada de la fase rica en ácidos insaturados. Ambas corrientes son luego destiladas para recuperar el solvente.

Una segunda alternativa es la cristalización en seco. Según se menciona en la ficha N° 10 de “Tecnologías para la Industria Alimentaria”<sup>[2.18]</sup>, la cristalización sin el uso alguno de solventes resulta más económica que los procesos anteriores. Por esto y siendo que los puntos de fusión de los ácidos principales (oleico y esteárico) son ampliamente diferentes, se ha escogido esta segunda opción.

### 2.4.3 Purificación del agua dulce

Luego del reactor es necesario realizar una purificación de la glicerina por cuatro motivos:

1. Para favorecer la cinética en el reactor de transesterificación.
2. Para poder reutilizar el agua en la planta.
3. Para poder maximizar la recuperación de los ácidos grasos.
4. Para evitar inconvenientes en el reactor de transesterificación, siendo que el agua actúa como envenenador del catalizador.

Para esto la corriente de agua dulce es enviada primero a un separador donde previamente la temperatura de la corriente es reducida. Los AG que se manejan en este proyecto son ácidos de cadena larga, muy poco solubles en compuestos polares como el glicerol o el agua. Dentro de la mezcla de ácidos, Cedeño Gonzáles F. et al.<sup>[2.19]</sup> informan que las densidades de los ácidos esteárico, oleico y palmítico a altas temperaturas son similares y aproximadamente iguales a  $850 \text{ Kg/m}^3$ ; y aun así difieren en densidad con el agua y glicerina. Por ello el decantador es la opción económicamente más factible ya que son equipos de bajo costo.

Se ha evaluado la posibilidad de realizar una segunda decantación para separar agua y glicerina, aunque dada la elevada solubilidad de estos compuestos, en el equilibrio sería imposible recuperar una gran cantidad de agua de esta manera.

Dada la importante necesidad de remover la fase acuosa por peligro de desactivación, se ha decidido escoger el método de destilación para maximizar la eficiencia de la etapa, dada la gran diferencia entre puntos de ebullición del agua con otros componentes de la mezcla. El agua será reutilizada en el reactor de hidrólisis.

## 2.4.4 Purificación de monoglicéridos

En primera instancia la corriente que sale del reactor contendrá glicerina y la mezcla de glicéridos. Como la solubilidad del glicerol en el emulsificante no es elevada, se formarán dos fases. La fase Gly se denominará a la fase que predomina la glicerina y fase Mono a la que está compuesta principalmente por glicéridos.

Para eliminar la mayor parte de la glicerina se debe reducir la temperatura a fin de disminuir su solubilidad. Es sumamente complejo encontrar información en bibliografía respecto a la solubilidad de MG o DG en glicerol (o viceversa). Bajo circunstancias normales, una experiencia de laboratorio sencilla podría haberse llevado a cabo para obtener este valor, pero durante el año corriente esto no fue posible. Unisim Design suele fallar en estimar algunos equilibrios con compuestos hipotéticos como los glicéridos. Para el cálculo de las composiciones luego del decantador se han utilizado los datos expuestos por Cardeño et al<sup>[2.20]</sup> y Feuge et al<sup>[2.21]</sup>.

Es posible entonces separar los componentes con una simple decantación a una temperatura mayor a 60°C. Ya que la fase rica en glicerol es más densa que la fase rica en glicéridos, esta será la fase que decanta. Además, la fase de glicerol podrá ser recirculada al reactor para no desperdiciar la glicerina.

Ahora bien, según el código alimentario argentino, la concentración máxima de glicerol en una mezcla de MG+DG varía según la especificación que se desee. Por ejemplo, para una mezcla GMS-40 no se puede superar un 3% como máximo, como se mencionó anteriormente

Debido a las restricciones impuestas por el ANMAT, es necesario agregar una etapa extra de purificación. Según P.H Eaves<sup>[2.22]</sup>, con una centrifugación a altas rpm se pueden obtener cortes de monoglicéridos con un máximo de 1.54% de glicerol. Es por ello que se propone como última etapa de purificación la implementación de un centrifugado de la corriente.

## 2.5 Efectividad general del proceso

Es importante mencionar que existen dos capacidades de producción que maneja una planta. La primera es la capacidad nominal, la cual se encuentra referida a la cantidad de producto que se compromete a producir la planta. Esta capacidad será utilizada en los cálculos económicos posteriores.

A la hora del dimensionamiento de los diferentes equipos se debe tener en cuenta la capacidad instantánea de producción, la cual es mayor que la capacidad nominal. La capacidad instantánea de una planta permite tener en cuenta posibles contingencias durante la operación normal, pudiendo aún con ellas mantener la producción estimada inicialmente.

En resumen, debe procesarse más caudal del nominal para lograr cumplir con lo prometido al mercado, teniendo en cuenta posibles factores adversos. La capacidad nominal y la capacidad de producción se ven relacionadas mediante la efectividad general del proceso (EGP):

$$\text{Capacidad instantánea de producción} \cdot \text{EGP} = \text{Capacidad nominal de producción}$$

Los factores que afectan a la efectividad general del proceso son tres:

1. **Disponibilidad:** Referido al porcentaje de horas anuales que la planta efectivamente está produciendo.
2. **Producto conforme:** Referido al porcentaje del producto que efectivamente se encuentra dentro de especificación.
3. **Performance:** Referido a la capacidad de producción de la planta respecto a la estándar.

Para estimar la EGP deben asumirse algunas suposiciones razonables:

## 2.5.1 Disponibilidad

Lo primero a tener en cuenta es que dada las propiedades de los fluidos a manejar (alta viscosidad y corrosivos), será necesario contemplar la existencia de paradas de planta por mantenimiento de bombas, tuberías, etc. Desde ya, y a diferencia de otros tipos de plantas, no es conveniente realizar pequeñas paradas semanales. Esto generaría altos costos económicos de puesta en marcha semanales, lo cual no es recomendable bajo ningún aspecto.

En el trabajo "Organización, Planificación y Optimización de Paradas de planta para mantenimiento programado" <sup>[2,23]</sup> se menciona que los equipos que traen consigo una necesidad de parada programa son intercambiadores de calor, columnas destiladoras, reactores y depósitos. Todos los anteriores son equipos presentes en nuestra planta. Bajo lo

estipulado anteriormente es mejor concentrar la mayor parte del mantenimiento en una parada anual programada, lo que es más común en plantas químicas. Las duraciones de estas paradas son variables y pueden ir desde 2 a 60 días acorde a la complejidad y tamaño de la planta. En base a lo mencionado por Galtan G.C. [2.24] la planta propuesta sería una planta de capacidad normal. Teniendo en cuenta por comentarios recibidos de profesionales que para este tipo de proceso no suele haber paradas muy largas, se estima que la parada de planta anual será de 20 días (duración un poco menor al promedio en el rango antes provisto).

Además, se menciona que el mantenimiento programado representa un 70% del total del mantenimiento (el otro 30% corresponde a mantenimiento no programado). [2.25] En base a lo anterior se calculan que las horas no producidas debido a mantenimiento es:

$$Hs \text{ de mantenimiento anuales} = \frac{\left( 20 \text{ días} \cdot \frac{24 \text{ hs}}{\text{día}} \right)}{0.7} = 686 \text{ hs}$$

La cantidad de horas totales anuales que se trabajarían, suponiendo un trabajo 24/7 serían de:

$$Hs \text{ totales anuales} = 8760 \text{ hs}$$

Si además se asume que no se tiene en cuenta el efecto de factores externos no controlables de los cortes externos de luz, ya que se asume que la planta contiene generadores para estos casos.

$$Disponibilidad = \frac{8760 - 685,7}{8760} \cdot (100\%) = 92.1\%$$

## 2.5.2 Producto Conforme

Aquí entra en juego la calidad de la materia prima que se tiene. La grasa vacuna no es de composición fija. No obstante, en los balances del pretratamiento se ha tenido en cuenta que la grasa que ingresa a la planta posee una baja proporción de AG, lo cual es contraproducente

para nuestro proceso. Entre más cantidad de AG ya vengan con la grasa, más producto ya tendremos con la materia prima.

Sin embargo, se decide establecer el valor del producto conforme en un 99%, debido a posibles desvíos en la operación normal. Este valor es un valor de referencia normal y se considera acorde dado que, ante un corrimiento en la operación deseada, puede ser detectada y corregida de ser necesario.

### 2.5.3 Performance

Para el cálculo de la performance, se ha encontrado que las plantas de proceso químico trabajan normalmente a un 95% <sup>[2.26]</sup> de su capacidad para satisfacer la demanda. Estas plantas ya poseen una experiencia consolidada.

Este dato no podría en principio ser utilizado en nuestro caso puesto que la planta que se propone es nueva en el mercado, y debe considerarse la curva de aprendizaje que esto conlleva.

La disponibilidad de materia prima no genera mayores inconvenientes siendo que en Argentina el sebo se produce en grandes cantidades como subproducto de la industria de la carne.

Durante los primeros 12 meses, se estima que la performance de la planta aumenta en promedio un 15% por la existencia de una curva de aprendizaje que involucra capacitaciones a los operarios y comprender posibles fallos que puedan tener los equipos. <sup>[2.27]</sup>

Basándonos en comentarios recibidos, normalmente se utiliza para el diseño el valor de estado estacionario, es decir 95%. No obstante, para tomar en cuenta alguna contingencia se decide para el cálculo asumir un 90% de performance.

### 2.5.4 Capacidad instantánea de la planta

Teniendo en cuenta todo lo anterior la efectividad general de la planta es:

$$EGP = (0.92 \cdot 0.99 \cdot 0.9) \cdot 100\% = 82.06\%$$

$$Capacidad\ instantánea = \frac{5\ ton/h}{0.8206} = 6.093\ ton/h$$

## 2.6 Balances de Masa Globales

En el capítulo pasado se había determinado la capacidad nominal de nuestra planta referida a la cantidad de materia prima a procesar (5 toneladas/h). También había sido mencionado en ese capítulo que en bibliografía resulta complicado encontrar datos sobre el rendimiento de plantas similares a la aquí propuesta.

Para el desarrollo de los balances de masa en un proyecto de estas características, primero se debe partir de datos bibliográficos y realizar balances con suposiciones coherentes para una primera estimación de las composiciones de las corrientes. A medida que se profundiza sobre los cálculos y dimensionamiento de los equipos, estos balances se refinan. A su vez, la planta propuesta ha sufrido modificaciones con el paso del tiempo, hasta llegar a la representación actual. Resultaría sumamente impráctico, irrelevante y hasta tedioso para el lector conocer cada uno de los cambios y balances de masa realizados.

La planta puede subdividirse en 3 grandes sectores: Pretratamiento, sistema de reactores y sistema de purificación. Para el caso del primero, los balances de masa fueron realizados a partir de información hallada en bibliografía debido a que no es la etapa de mayor interés del proyecto. El balance del pretratamiento sí se encuentra más adelante en este capítulo.

Por otro lado, para los sistemas de reacción y purificación, se encuentra anexado a este trabajo un cuadro con el flujo y las composiciones de cada corriente. Es relevante mencionar que los balances fueron realizados para la capacidad instantánea de la planta por lo explicado anteriormente.

### 2.6.1 Balances de masa para la capacidad instantánea de procesamiento de MP

#### 2.6.1.1 Balances de masa para el pretratamiento.

Para la realización de los balances de masa del pretratamiento se debe de conocer la composición de la grasa de vaca. No obstante, en bibliografía estos datos no han sido reportados. Diversos autores se han ocupado de estudiar los primeros jugos del sebo vacuno (que son el resultado de la fundición y prensado), o el sebo vacuno ya refinado. A

continuación, se muestra una imagen donde se visualiza el diagrama de flujo del pretratamiento propuesto.

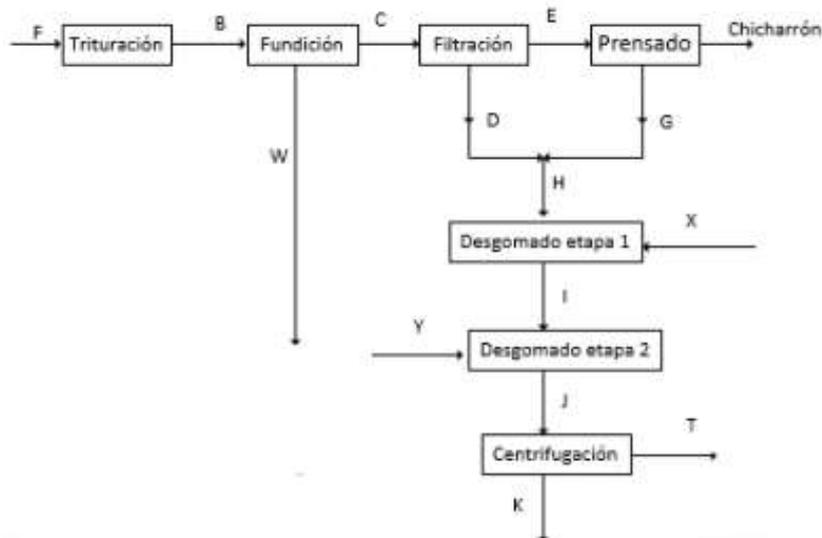


Figura 2.11. Diagrama de flujo del pretratamiento.

Martelo R. y Moreno R. <sup>[2.13]</sup> aclaran que un valor de rendimiento que se puede establecer desde que la materia prima ingresa, hasta la corriente “H” es aproximadamente del 60%. Esto permite establecer la masa de la corriente “H”. Además, se informa que la composición de esta última es:

Tabla 2.3. Composición de la corriente “H”

	Composición (% p/p)
<b>Triglicéridos</b>	95
<b>Agua</b>	1
<b>Ácidos libres</b>	2
<b>Impurezas (fosfolípidos hidratables)</b>	1.2
<b>Impurezas inorgánicas (fosfolípidos no hidratables)</b>	0.8

En realidad, en el trabajo antes mencionado, se informa que las impurezas son 2% p/p. Luego de la búsqueda en bibliografía sobre los procesos que componen el pretratamiento, una etapa

necesaria es el desgomado, como ya se ha mencionado. Por ello, es viable suponer que las impurezas son en su gran mayoría fosfolípidos (hidratables y no hidratables). A fines prácticos se asumirá que la totalidad de las impurezas son fosfolípidos.

Conociendo además que:

1. La grasa que entra contiene un 10% de chicharrón <sup>[2.13]</sup>
2. En el libro "Statics of Fats and Oils"<sup>[2.28]</sup>, se menciona que luego del prensado, queda un 5% p/p de aceite en la torta de chicharrón
3. Edmar y John <sup>[2.29]</sup> mencionan que en la corriente luego del filtrado (corriente denominada "E"), un 75% p/p es de chicharrón y el resto es aceite que queda en él.
4. Las corrientes "D" y "G" tienen igual composición (% p/p), y es igual a la de la corriente "H". Esto es así ya que las tres corrientes son aceite libre de chicharrón.

Es posible realizar todos los balances de masa desde "F" hasta "H". Los resultados son:

Tabla 2.4. Corrientes másicas "F"- "H"

Corriente	Valor (Kg/h)
"F"	6093
"B"	6093
"W"	1795.83
"C"	4297.16
"D"	3484.76
"E"	812.4
"Chicharrón"	641.36
"G"	171.03
"H"	3655.8

Las composiciones de cada corriente son:

Tabla 2.5. Composiciones (% p/p) de las corrientes "F"- "H"

	Agua	Triglicéridos	Fosfolípidos no hidratables	Fosfolípidos hidratables	Chicharrón	Ácidos libres
"F"	30.08	57.50	0.48	0.73	10	1.21
"B"	30.08	57.50	0.48	0.73	10	1.21
"W"	100	0	0	0	0	0
"C"	0.86	81.52	0.69	1.03	14.18	1.72
"D"	1	95	0.8	1.2	0	2
"E"	0.25	23.75	0.2	0.3	75.00	0.5
"Chicharrón"	0.05	4.75	0.06	0.04	95	0.1
"G"	1	95	0.8	1.2	0	2
"H"	1	95	0.8	1.2	0	2

Ahora bien, el producto que se obtiene contiene impurezas (fosfolípidos). Estos contaminantes deben removerse debido a que con la humedad del aire pueden hidratarse, generando sedimentos en los productos que luego serán destinados al mercado, lo que es completamente indeseable. <sup>[2.33]</sup> H. Sharma et.al <sup>[2.15]</sup> indica que la presencia de fosfolípidos causa problemas a la hora de separar los compuestos luego de una reacción, ya que su principal característica es de emulsificar. Además, el autor menciona que la presencia de este compuesto produce un aumento en la viscosidad de la corriente siendo esto no muy deseable a la hora de transportar el fluido.

Para ello es necesario plantear una etapa de desgomado con su correspondiente separación por centrifugación.

Además, sabiendo que

1. El ácido cítrico a utilizar es concentrado (50% p/p).

2. Se asume que en la etapa de desgomado se eliminará la totalidad de los fosfolípidos hidratables y no hidratables. De quedar algún remanente los valores son del orden de la ppm.
3. En base al análisis de diversos autores sobre la separación de agua luego del desgomado, una estimación de un 0.4% de agua remanente en la corriente de TG luego de la etapa de centrifugación es coherente.
4. Durante la centrifugación se asume que se elimina todo el ácido cítrico debido a su alta densidad. Esto es razonable siendo que la solubilidad de ácido cítrico en TG es de 50 ppm, lo cual es despreciable <sup>[2.32]</sup>.

Tabla 2.6. Corrientes másicas "I"- "K"

Corriente	Valor (Kg/h)
"I"	3666.76
"X"	10.96
"J"	3740.1
"Y"	73.33
" K"	3560.36
"T"	179.73

Las composiciones de cada corriente son:

Tabla 2.7. Composiciones (% p/p) de las corrientes "I"- "K"

Corriente	Agua	Triglicéridos	Fosfolípidos no hidratables	Fosfolípidos hidratables	Ácidos libres	Ácido cítrico
"I"	1.14	94.72	0.80	1.20	1.99	0.15
"X"	50.00	0	0	0	0	50.00

"J"	3.1	93.00	0.78	1.17	1.95	0.14
"T"	56.27	0	16.27	24.41	0	3.05
"K"	0.40	97.60	0	0	2.00	0
"Y"	100	0	0	0	0	0

Suposiciones para la producción de AG:

1. Existe mucha variabilidad en la relación de agua-aceite alimentada según los autores. En una primera instancia se ha decidido trabajar bajo las condiciones mencionadas por Zarli Antonio <sup>[2.9]</sup>. La alimentación de agua al reactor de hidrólisis es 50% en peso a la cantidad de TG.
2. 1.2% en peso de AG quedan en la corriente de agua dulce a la salida del reactor de hidrólisis. Esto se ha establecido en base al trabajo de Astri Nur I. et al., donde en los balances planteados han supuesto esto mismo. <sup>[2.3]</sup>
3. Los ácidos que se pierden por la corriente de agua dulce, se recuperan por una decantación dada la baja solubilidad en agua y glicerol a bajas temperaturas.
4. Se unen las corrientes de ácidos provenientes de la hidrólisis y de la decantación del agua dulce.

Suposiciones para la producción de corte MG-DG

1. La relación molar entre el glicerol y los triglicéridos en la entrada del reactor será de 4.8.
2. La concentración de entrada de agua no puede superar el 0.5% <sup>[2.31]</sup>
3. Los MG-DG se recuperan posteriormente a una decantación, siendo la solubilidad de la glicerina en la fase glicéridos un 10% (en base a MG-DG) <sup>[2.20][2.21]</sup>. La corriente de fondo del decantador se recircula al reactor.
4. Los MG-DG se purifican mediante un centrifugado hasta una concentración de 1.54% en glicerina <sup>[2.22]</sup>. La corriente de fondo del centrifugado se recircula al reactor.

## 2.7 Cantidad de sub plantas/subsistemas

Para finalizar este capítulo se procederá a resumir la cantidad de subsistemas que se poseen en el proyecto:

1. Subplanta de pretratamiento: Aquí es donde se realiza una primera refinación de la grasa vacuna.
2. Subplanta del sistema de reacciones: Aquí es donde se llevan a cabo la reacción de transesterificación e hidrólisis. La primera es altamente dependiente de las segundas.
3. Subplanta de separación/purificación: Aquí es donde los AG y la mezcla MG/DG es separada de los componentes no deseados.
4. Subplanta de tratamiento de efluentes: Si bien no se ha hecho especial atención durante el desarrollo del capítulo a esta sección de la planta, es relevante mencionar que la misma será necesaria. Del subsistema de pretratamiento se tiene una corriente de salida con pH ácido y gomas, que debe ser tratada. A su vez en el capítulo 5, se menciona la posibilidad de utilizar una resina de intercambio iónico para reutilizar el agua de purga de la caldera y de la torre de refrigeración.

# **CAPÍTULO 3**

## **DISEÑO DE LOS REACTORES**



## Objetivos

- Dimensionamiento del sistema de reactores, incluyendo el diseño térmico.
- Indicar las especificaciones constructivas y accesorios.
- Proponer un sistema de control cualitativo para el reactor de hidrólisis.

### 3.1 Modelado de los reactores

El principal objetivo de este capítulo es lograr el dimensionamiento y caracterización básica de los reactores presentes tanto para la hidrólisis, como para la glicerólisis. Para ello, dado un determinado requisito (conversión), pueden encontrarse el volumen del reactor necesario para llevar a cabo la operación a través de la resolución simultánea de los balances de materia y energía.

En este punto conocer la cinética del sistema de reacciones se vuelve vital, ya que, mediante esta, se logra representar matemáticamente la velocidad de las reacciones. Por ello cada reactor tendrá una sección correspondiente al modelado matemático de las expresiones cinéticas, además del diseño térmico, cálculo del volumen necesario, agitación necesaria (en caso de ser necesaria), entre otros.

### 3.2 Diseño del reactor de hidrólisis

Comenzando por la hidrólisis de aceites vegetales y grasas animales, es conveniente iniciar revisando el sistema de reacciones presentes:

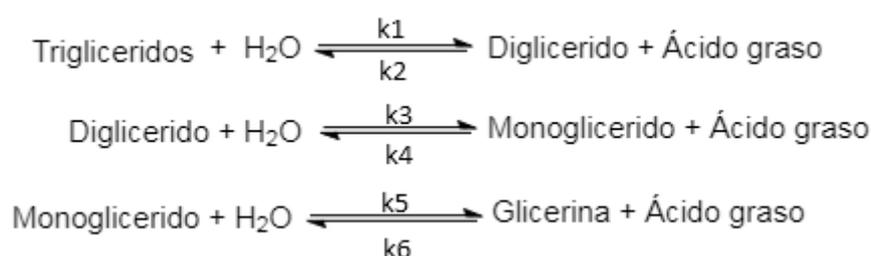


Figura 3.1. Sistema de reacciones de hidrólisis.

Además, es útil hacer un primer recuento respecto a la información que se encuentra disponible en bibliografía. Sturzenegger (1951)<sup>[3.1]</sup> proporcionó datos experimentales sobre el avance de reacción para sebo vacuno, aceite de coco y aceite de maní; donde estudia la influencia de la temperatura y la relación agua/aceite sobre la reacción.

Por su parte, Patil et al. (1988) <sup>[3.2]</sup> desarrollaron un modelo cinético para la hidrólisis térmica del aceite de coco en un reactor batch basándose en tres etapas reversibles, donde la primera reacción es considerada la etapa controlante de la cinética, mientras que las otras dos se asumen que son rápidas (equilibrio químico). Además, los autores han considerado un equilibrio de fases para la transferencia de masa del glicerol, y no han tenido en cuenta transferencia alguna de los AG a la fase acuosa. En su trabajo lograron establecer una solución analítica bajo las suposiciones anteriores e incluyeron una comparación respecto a los datos experimentales expuestos por Sturzenegger.

Los resultados del estudio anterior son el comienzo de una serie de trabajos, que luego establecen su atención en el planteo de diversos balances de masa para los distintos tipos de reactores presentes en la industria (siendo los reactores TAC, torre co-corriente y torre contracorriente los más utilizados). Lo anterior representa la base de la publicación de Namdev et al. (1988) <sup>[3.3]</sup>, con la excepción que se propone una cinética simple donde se considera una reacción reversible en una única etapa e incluye la transferencia de masa. Debe tenerse en cuenta que, debido a la fecha de publicación de los trabajos, era común proponer soluciones analíticas basadas en varias suposiciones.

Un trabajo más reciente que presenta una solución numérica es el expuesto por Jones et al. (2019) <sup>[3.4]</sup>. El mismo plantea un caso genérico considerando que la torre se encuentra subdividida en “N” elementos (volúmenes finitos), donde para cada uno de ellos se plantean los balances de masa por componentes y totales, para cada una de las fases (oleosa y acuosa). Este caso general es luego simplificado a un ejemplo propuesto por Jeffrey et al (1961) <sup>[3.5]</sup>, donde propone una cinética irreversible de pseudo-primer orden respecto a los TG.

Finalmente, Wang (2012) <sup>[3.6]</sup> ha realizado su tesis doctoral sobre el estudio de diversas condiciones operativas sobre el avance de reacción, a su vez que también ha establecido un modelo cinético de 4 etapas reversibles (3 etapas correspondientes a la hidrólisis y una etapa correspondiente a la transesterificación). A lo largo de su estudio Wang ha expuesto propiedades estimadas de los compuestos intervinientes en la reacción, los datos experimentales que ha obtenido es sus experiencias, y finalmente la comparación con la simulación del sistema de reacción mediante CFD (Computational Fluid Dynamics).

Es relevante mencionar que no hay ningún trabajo expuesto sobre el planteo de los balances de energía acoplados a los balances de materia. Como se demostrará más adelante, bajo ciertas condiciones este balance puede ser omitido.

De los distintos trabajos se distinguen claramente dos tipos de modelos: tomando en consideración que para el caso presente se utilizará un reactor tipo torre contracorriente, la misma puede plantearse en elementos discretos, o bien analizar un diferencial para luego integrar. Examinando los trabajos anteriormente mencionados, se ha concluido que el esfuerzo necesario para la programación del modelo propuesto por Jones es demasiado comparado a los resultados a los que puede llegarse. En el programa correspondiente deberían incluirse una cantidad considerable de volúmenes finitos (sistema de ecuaciones NO lineales) para lograr representar correctamente el comportamiento dentro de la torre de los diversos componentes. Además, los métodos disponibles para su resolución precisan de una matriz Jacobiana absurdamente grande.

Por ende, la otra opción remanente es el planteo de un volumen diferencial dentro de la torre (según ha expuesto Namdev). Como ya ha sido mencionado, en los balances de masa debe incluirse el modelo cinético correspondiente. Los siguientes párrafos serán dedicados a la selección del mismo.

Es claro que debe tomarse una decisión sobre la precisión y el detalle con la que se desea trabajar. Modelos sencillos como lo son los de una etapa (reversible o irreversible) son matemáticamente muy sencillos, pero poco descriptivos. Es decir, se pierde información importante sobre las concentraciones de los DG y MG a lo largo del equipo, a la vez que las concentraciones de los AG y la glicerina no es representativa. De ser utilizados deben tomarse criterios adecuados para la corrección de las concentraciones antes mencionadas, aunque debe tenerse en consideración que se puede estar añadiendo un error importante a los resultados, haciéndolos poco útiles. Por lo anterior es que ha sido escogido un modelo cinético que considera todas las etapas de la hidrólisis.

Un modelo muy completo es el presentado en los sucesivos trabajos de Wang, el cual se ha intentado incluir en el modelado de reacción. Los resultados obtenidos carecían de sentido, y mirando más detenidamente los datos presentados por el autor se han detectado varios errores que no tienen sentido. En primer lugar, las unidades de los factores preexponenciales de las constantes cinéticas no coinciden con el orden global de cada una de las reacciones. Además, las constantes expuestas difieren en varios órdenes de magnitud a las establecidas en otros trabajos. Finalmente, varios de los gráficos sobre resultados experimentales de las concentraciones de los componentes no tienen sentido físico (se supera la concentración máxima de AG posible y existen velocidades de generación de productos a tiempo cero que no son posibles). Por lo anterior, a pesar de ser el modelo cinético más completo que se ha encontrado, se ha decidido no utilizarlo por temor a los errores que puedan estar cometiendo en el diseño.

Pasando al segundo modelo más completo, se decidió diseñar el equipo usando el modelo cinético propuesto por Patil et al. en el trabajo titulado **“*Thermal Hydrolysis of Vegetable Oils and Fats. 1. Reaction Kinetics*”**, considerando las tres etapas de la hidrólisis con la primera de ellas controlante de la velocidad. Aparte de lo anterior, y a diferencia de lo supuesto por Patil et al.<sup>[3.2]</sup>, se considera transferencia de masa del glicerol producido hacia la fase acuosa (donde es mucho más soluble). En la sección subsiguiente se verificará el ajuste del modelo a los datos experimentales, aclarando todas las suposiciones del mismo.

### 3.2.1 Validación del modelo

En una primera instancia se validará el modelo para luego adaptarlo a una columna spray en contracorriente.

Patil et al.<sup>[3.2]</sup> se basa en el estudio hecho por Mills y McCain sobre el equilibrio en la hidrólisis de sebo vacuno y aceite de coco, el cual presenta el mecanismo de reacción que se utiliza en el modelo cinético propuesto (Figura 3.1).

El desarrollo del modelo es llevado a cabo mediante una serie de consideraciones presentadas a continuación:

- La reacción ocurre en la fase aceite.
- No se diferencia entre la formación de los posibles isómeros de los MG y DG.
- Cada una de las reacciones siguen una cinética tipo ley de la potencia elemental.
- Las constantes de equilibrio poseen el mismo valor en todas las etapas y son independientes de la temperatura, acorde a lo supuesto por Patil.
- El glicerol que se va generando por la reacción se va transfiriendo a la fase acuosa.
- La transferencia de agua en la fase aceite es rápida y depende de la concentración de TG y AG. Como se ha mencionado en el capítulo anterior, el sistema de reacciones presenta características auto catalíticas, pero no debido a la expresión cinética, sino a que la solubilidad del H<sub>2</sub>O en la fase oleosa aumenta con el avance de reacción (a medida que se producen AG).
- Es posible expresar la solubilidad como una combinación lineal de las concentraciones de TG y AG según:

$$C_w = \delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}$$

Donde  $\delta_1, \delta_2$  son coeficientes que varían con la temperatura.

- La primera etapa de la reacción es la controlante, las etapas siguientes se asumen que son rápidas (en equilibrio).
- Los glicéridos y AG son insolubles en la fase acuosa.
- La densidad de la fase oleosa se mantiene constante con el avance de reacción, acorde a lo demostrado por Patil et al<sup>[3.2]</sup>.

En el trabajo realizado por Patil et al.<sup>[3.2]</sup> se utilizan métodos volumétricos para la obtención de índices característicos de los AG tales como el índice de acidez y el índice de saponificación, necesarios para la estimación de parámetros en el modelo. Ambos índices están relacionados con las fracciones másicas de los distintos componentes, es así que se llegan a las ecuaciones para la obtención de la fracción másica de AG y TG respectivamente.

$$x_{Ag} = \frac{(AV \cdot M_a)}{561000}$$

$$x_{Tg} = \frac{(SV - AV) M_a}{1683000}$$

El trabajo de Sturzenegger y Sturm (1951)<sup>[3.1]</sup> aporta datos experimentales del sebo vacuno. Para la hidrólisis del sebo reportan un índice de acidez inicial de 5.5 y un índice de saponificación de 195, como se indicó anteriormente ambos valores son necesarios para el cálculo de las composiciones másicas.

Por otro lado, Butala (1984) estima los parámetros para el modelo propuesto por Patil et al<sup>[3.2]</sup> y presenta los coeficientes de la temperatura de Arrhenius tal como se ve a continuación (T en K) . Para la verificación del modelo se trabajó con una temperatura de 250°C. Los valores de las constantes cinéticas para las dos últimas etapas se asumen números elevados pues una de las suposiciones del modelo indica que dichas etapas ocurren relativamente rápido. Es por eso que estos valores no son de gran interés, solo tienen que cumplir ser cifras altas y que la relación entre las constantes directas e inversa resulten ser el valor de la constante de equilibrio dado. Cabe recordar que por lo supuesto previamente el valor de la constante de equilibrio es el mismo para todas las etapas. Las ecuaciones indican los parámetros utilizados para la validación del modelo.

$$\delta_1 = e^{9.777 - \frac{6454}{T}} \quad \delta_2 = e^{4.25 - \frac{2500}{T}} \quad m = e^{-10.25 + \frac{6565}{T}}$$

Donde “m” es el coeficiente que representa el equilibrio de glicerol entre la fase acuosa y el glicerol acorde a:

$$y_{gly} = m \cdot x_{gly}$$

siendo “y” la fracción másica de glicerol en la fase oleosa y “x” la fracción másica de glicerol en la fase acuosa.

La variación del parámetro “ $\delta_1$ ” con la temperatura no es dado en forma explícita, sino que por el contrario lo que se da son una serie de datos experimentales para el sebo. Se realizó una regresión no lineal mediante el software Mathcad14 para ajustar la tendencia de los datos experimentales a una función tipo Arrhenius análoga a la expuesta para “ $\delta_2$ ”.

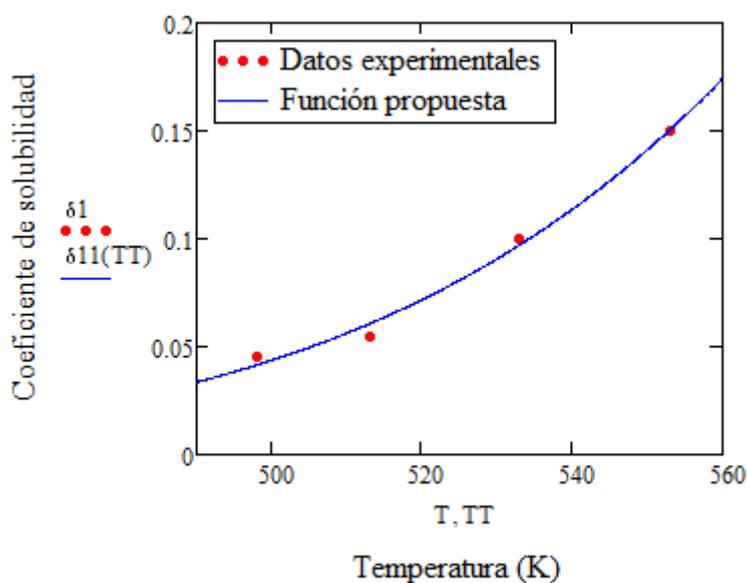


Figura 3.2. Regresión exponencial del coeficiente “ $\delta_1$ ” vs T

Butala también ha presentado la dependencia de la constante cinética “ $k_1$ ” con la temperatura la cual sigue la siguiente expresión:

$$k_1 = e^{\left(10.34 - \frac{6825}{T}\right)} \left[ = \right] \left( \frac{\text{kmol}}{\text{min} \cdot \text{m}^3} \right)$$

La densidad de la fase aceite del sebo vacuno no ha sido expuesta por Sturzenegger y Sturm<sup>[3.1]</sup>, con lo cual debió de ser estimada. A lo largo de este capítulo diversas propiedades del aceite debieron ser estimadas para la resolución del diseño. Para esto una opción viable

es introducir en un simulador comercial, como lo es “UNISIM Design”, componentes hipotéticos cuya estructura represente a los TG, DG y MG que componen al aceite de sebo vacuno. Sin embargo, los métodos estimativos para las propiedades pueden diferir respecto a los reales, con lo cual esta opción solo se ha dejado para el caso de propiedades para las cuales no existan correlaciones basadas en datos experimentales. Afortunadamente varios estudios se han realizado sobre aceites de diversos orígenes para aquellas propiedades más comunes (densidad, capacidad calorífica, viscosidad y conductividad térmica).

Guerrero et al. (2008)<sup>[3.7]</sup> han estudiado las propiedades anteriores para el caso del sebo vacuno en el rango de 283 y 573 K proponiendo correlaciones para cada una de ellas. No obstante, no se logra entender por qué la correlación de la viscosidad arroja valores que difieren de lo observado en la práctica para temperaturas elevadas (por ejemplo 523 K). La solución para esto se expondrá más adelante. Por lo pronto, para la densidad del aceite de sebo vacuno se tiene:

$$\rho = \left( \frac{1185.32 - 0.8326.T}{1 + 2.7 \cdot 10^{-12}.T} \right) [=] \left( \frac{Kg}{m^3} \right)$$

Tabla 3.1: Parámetros para la validación del modelo (utilizados por Sturzenegger y Sturm)

Parámetro	Valor
$\rho_{aceite}$ (Estimado) (kg/m <sup>3</sup> )	758
C <sub>O,Tg</sub> (M)	1.03
C <sub>O,Ag</sub> (M)	0.09
$\delta_1$	0.055
$\delta_2$	0.536
m	12.7
Keq	2.22
$k_1 \left( \frac{1}{M.h} \right)$	0.0516
$k_2 \left( \frac{1}{M.h} \right)$	0.0232
G/L (Relación Agua/Aceite utilizada en masa)	0.7

El ajuste del modelo se realizó utilizando el programa Mathcad mediante el uso del método de Runge Kutta de 4to orden. Para poder llevar a cabo el ajuste se plantearon los balances de masa para cada componente expresados en concentraciones molares. Es relevante mencionar que para la transferencia de masa la fuerza impulsora debe expresarse como fracciones másicas dado que la relación que se posee está basada en dichas unidades.

$$\frac{dC_{Tg}}{dt} = -k_1 C_{Tg} (\delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}) + k_2 C_{Ag} C_{Di}$$

$$\frac{dC_{Mg}}{dt} = k_3 C_{Di} (\delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}) - k_4 C_{Mg} C_{Ag} - k_5 C_{Mg} (\delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}) + k_6 C_{gli}^{Org} C_{Ag}$$

$$\frac{dC_{Di}}{dt} = k_1 C_{Tg} (\delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}) - k_2 C_{Di} C_{Ag} - k_3 C_{Di} (\delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}) + k_4 C_{gli}^{Org} C_{Ag}$$

$$\frac{dC_{Ag}}{dt} = k_1 C_{Tg} (\delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}) - k_2 C_{Di} C_{Ag} + k_3 C_{Di} (\delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}) - k_4 C_{Mg} C_{Ag} + k_5 C_{Mg} (\delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}) - k_6 C_{gli}^{Org} C_{Ag}$$

$$\frac{dC_{gli}^{Org}}{dt} = k_5 C_{Mg} (\delta_1 C_{Tg} + \delta_2 C_{Ag}) - k_6 C_{gli}^{Org} C_{Ag} - Kl \cdot a \cdot \left( m \left( \frac{PM_{gli}}{\rho} \right) C_{gli}^{Org} - C_{gli}^{H_2O} \right)$$

$$\frac{dC_{gli}^{H_2O}}{dt} = Kl \cdot a \cdot \left( m \left( \frac{PM_{gli}}{\rho} \right) C_{gli}^{Org} - C_{gli}^{H_2O} \right)$$

Las concentraciones del componente "i" puede ser luego escrita como:

$$C_i = \frac{\rho \cdot x_i}{Pm_i}$$

Donde

- $\rho$ : Densidad de la fase correspondiente.
- $x_i$ : Fracción másica del componente "i"
- $Pm_i$ : Peso molecular del componente i.
- $C_{Tg}$ : Concentración de triglicéridos.
- $C_{Ag}$ : Concentración de ácidos grasos.

- $C_{Di}$ : Concentración de diglicéridos.
- $C_{Mg}$ : Concentración de monoglicéridos.
- $C_{gli}^{Org}$ : Concentración de glicerol en la fase orgánica
- $C_{gli}^{H_2O}$ : Concentración de glicerol en la fase agua
- $k_n$ : Constante de reacción. “n” = 1,3,5 reacciones directas y “n”=2,4,6 reacciones inversas.
- “Kl.a”: Coeficiente global de transferencia de masa. (Para los cálculos de ajuste se ha utilizado el coeficiente dado por Patil et al. en su trabajo)
- m: Coeficiente de equilibrio del glicerol entre fases, definido en fracciones másicas.

Las 6 ecuaciones anteriores forman el sistema EDO resuelto por el método ya mencionado. Los resultados obtenidos fueron pasados a “Índice de acidez” para que los resultados sean comparables. La figura (3.3) muestra la comparación del ajuste del modelo con los datos experimentales obtenidos por Sturzenegger y Sturm<sup>[3.1]</sup>.

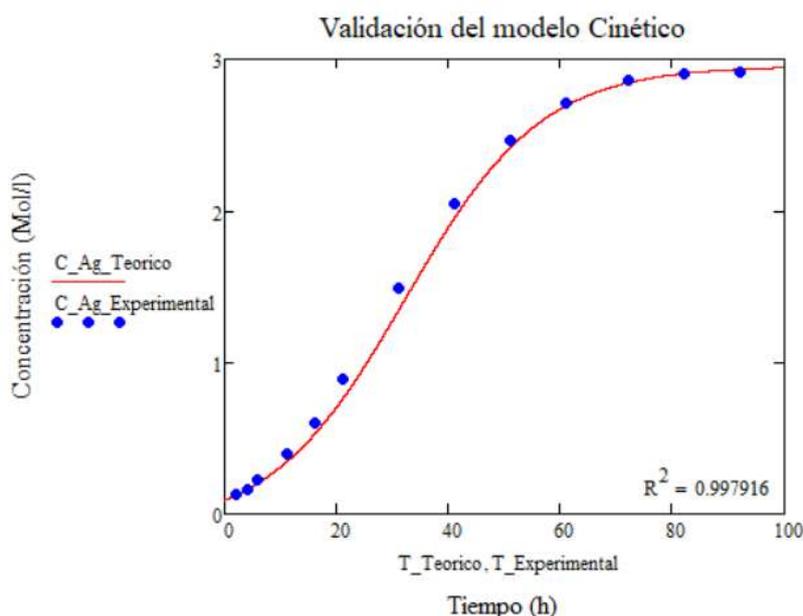


Figura 3.3. Ajuste cinético.

### 3.2.2 Balances de masa en la torre

Con el modelo cinético escogido y validado, lo siguiente será el planteo de los balances de masa dentro de la torre. Para ello, se ha considerado una simplificación más fuera de las ya mencionadas en el modelo cinético. Se ha supuesto que los caudales másicos dentro de la

torre tanto para la fase acuosa como para la fase oleosa permanecen constantes. Esto no es estrictamente cierto, ya que en el caso más completo se tiene transferencia de masa de glicerol, de agua y de AG, cada una en el sentido correspondiente. Evidentemente esto genera diferencias en los caudales a medida que la reacción ocurre, aunque como ha demostrado Astri et al<sup>[3.8]</sup>, los cambios no son muy importantes (menores al 5% en su estudio).

Debe quedar en claro que una vez estimado el coeficiente de masa correspondiente es sencillo incluirlo para una resolución numérica. Para el cambio de los caudales dentro de la torre, también se pueden agregar las ecuaciones pertinentes al sistema, aunque el análisis no es tan sencillo como antes, ya que también interviene el “hold-up ratio” dentro de los balances de materia. Cualquiera sea el caso, con suficiente tiempo, el sistema puede llevarse a la situación más compleja.

En este trabajo solo se ha considerado la transferencia de masa del glicerol, junto a una transferencia muy rápida del agua, y se ha despreciado la transferencia de masa de AG por su muy baja solubilidad en agua (cerca al 0.2% p/p según los resultados de Astri<sup>[3.8]</sup>).

Considérese una torre donde circulan dos líquidos en contra-corriente. Si se toma un diferencial de volumen en dicha columna, se obtendrá un esquema similar al siguiente (Figura 3.4):

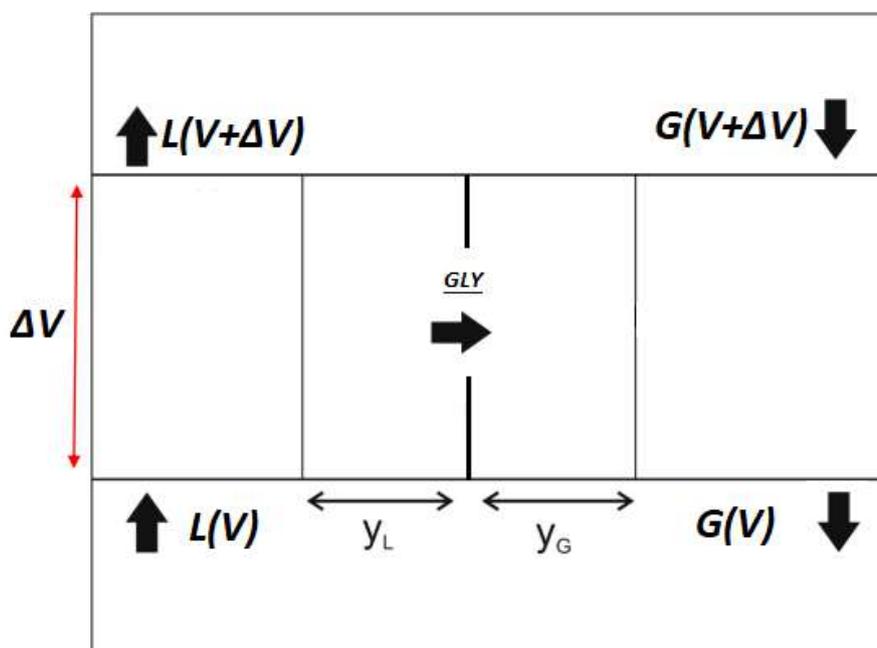


Figura 3.4. Esquema de un diferencial de volumen dentro de la torre.

Donde “L” representa el caudal másico de la fase oleosa, “G” el caudal másico de la fase acuosa, “ $y_L$ ” representa el espesor de la película líquida de aceite por donde se transferirá el glicerol y finalmente “ $y_G$ ” representa el espesor de la película líquida acuosa por donde se transferirá el glicerol. Según el sistema de referencia propuesto, el “0” se encuentra en el fondo de la torre.

A continuación, se presenta la deducción del balance de masa para los triglicéridos. De forma análoga se ha procedido con el resto de componentes:

$$\{ \text{Entrada de Materia} \} - \{ \text{Salida de Materia} \} + \{ \text{Generación} \} - \{ \text{Consumo} \} = 0$$

Para los TG:

$$L \cdot x_{TG}|_V - L \cdot x_{TG}|_{V+\Delta V} - r_{TG} \cdot PM_{TG} \cdot \Delta(V \cdot \phi) = 0$$

Donde “ $r_{TG}$ ” es la velocidad de consumo de TG por reacción química (kmol/m<sup>3</sup>.h), “V” es el volumen de la torre, “ $\phi$ ” es el “hold-up ratio de la fase aceite” y “ $PM_{TG}$ ” es el peso molecular de los triglicéridos.

Dado que la reacción se lleva a cabo en la fase aceite (ya que no hay transferencia de masa de TG hacia la fase acuosa), el volumen donde ocurre la reacción no es el diferencial de volumen de la torre, sino menor. Por esto se define el “hold-up ratio”. Su significado físico no es más que la fracción en volumen que ocupa una fase respecto al volumen del reactor. Para este caso concreto de dos fases líquidas, el “hold-up” puede expresarse según:

$$\phi_L = \frac{\frac{L}{\rho_{aceite}}}{\frac{L}{\rho_{aceite}} + \frac{G}{\rho_{agua}}}$$

Por ende, el volumen donde ocurre la reacción para el esquema planteado en la Figura 4, es “ $\Delta(V \cdot \phi)$ ”.

Al considerar los caudales y densidades dentro de la torre invariables, el “hold-up ratio” es constante. Matemáticamente tener en cuenta la variación en los caudales, se vuelve relativamente complejo el tratamiento de los balances.

Continuando con la deducción, si al balance se lo divide miembro a miembro por “ $\Delta V$ ”, tomando el  $\lim_{\Delta V \rightarrow 0}$ , y asumiendo que “L” es aproximadamente constante, se llega a:

$$-\frac{d(L \cdot x_{TG})}{dV} = (-r_{TG}) \cdot PM_{TG} \cdot \phi$$

$$\frac{dx_{TG}}{dV} = \frac{r_{TG} \cdot PM_{TG} \cdot \phi}{L}$$

Siguiendo un procedimiento análogo al anterior se pueden deducir los balances para el glicerol (tanto en fase aceite como en fase acuosa), los DG, los MG y los AG. Para simplificar la notación “x” implica la fracción másica de los componentes en fase aceite, e “y” la fracción másica de los componentes en fase acuosa.

Balance para el glicerol en fase aceite:

$$\frac{dx_{gly}}{dV} = \frac{r_{gly} \cdot PM_{gly} \cdot \phi - Kl \cdot a \cdot (m \cdot x_{gly} - y_{gly})}{L}$$

Balance de masa para el glicerol para la fase acuosa:

$$\frac{dy_{gly}}{dV} = \frac{-K \cdot a \cdot (m \cdot x_{gly} - y_{gly})}{G}$$

Balance de masa para los MG:

$$\frac{dx_{MG}}{dV} = \frac{r_{MG} \cdot PM_{MG} \cdot \phi}{L}$$

Balance de masa para los DG:

$$\frac{dx_{DG}}{dV} = \frac{r_{DG} \cdot PM_{DG} \cdot \phi}{L}$$

Balance de masa para los AG:

$$\frac{dx_{AG}}{dV} = \frac{r_{AG} \cdot PM_{AG} \cdot \phi}{L}$$

Donde las expresiones de velocidad para cada componente son diferentes según qué reacciones se vean involucradas en el consumo o generación. Las ecuaciones obtenidas son las siguientes:

$$r_{TG} = -k1 \cdot C_{TG} \cdot C_{H2O} + k2 \cdot C_{DG} \cdot C_{AG}$$

$$r_{DG} = k1 \cdot C_{TG} \cdot C_{H2O} - k2 \cdot C_{DG} \cdot C_{AG} - k3 \cdot C_{DG} \cdot C_{H2O} + k4 \cdot C_{MG} \cdot C_{AG}$$

$$r_{MG} = k3 \cdot C_{DG} \cdot C_{H2O} - k4 \cdot C_{MG} \cdot C_{AG} - k5 \cdot C_{MG} \cdot C_{H2O} + k6 \cdot C_{Gly} \cdot C_{AG}$$

$$r_{Gly} = k5 \cdot C_{MG} \cdot C_{H2O} - k6 \cdot C_{Gly} \cdot C_{AG}$$

$$r_{DG} = k1 \cdot C_{TG} \cdot C_{H2O} - k2 \cdot C_{DG} \cdot C_{AG} + k3 \cdot C_{DG} \cdot C_{H2O} - k4 \cdot C_{MG} \cdot C_{AG} + k5 \cdot C_{MG} \cdot C_{H2O} - k6 \cdot C_{Gly} \cdot C_{AG}$$

Namdev et al. <sup>[3.3]</sup> en su trabajo analiza brevemente los balances para una torre contra-corriente, afirmando en sus conclusiones que el coeficiente de transferencia de masa no es determinante, ya que es lo suficientemente alto como para considerar que el glicerol se encuentra en equilibrio. No obstante, se ha decidido estimar los coeficientes de forma teórica y realizar el dimensionamiento en base los resultados correspondientes. Esto se tratará en el siguiente apartado.

### 3.2.3 Cálculo de los coeficientes de transferencia de masa en la torre

Si bien no se ha mencionado aún, las torres donde se lleva a cabo industrialmente la hidrólisis térmica de los aceites, son torres del tipo spray en las cuales el agua entra como la fase dispersa por arriba de la torre y atraviesa en forma de gotas la fase aceite continua que entra por el fondo de la torre.

Existen diversos estudios sobre coeficientes de transferencia de masa en este tipo de torres. No obstante, para su cálculo intervienen parámetros relacionados con la fluidodinámica. El más común de ellos es el diámetro de Sauter (referido al diámetro medio de las gotas de la fase dispersa).

A lo largo de esta sección se irá explicando de forma detallada la estimación de los coeficientes globales de transferencia de masa para el glicerol. En la industria las torres suelen ir desde diámetros de 0.5 m a 1.2 m, acorde a la capacidad de cada planta <sup>[3.9]</sup>. Teniendo en cuenta la información brindada por "IPPE" <sup>[3.10]</sup>, en la cual para una torre del doble de capacidad que la que se trata en este trabajo se utiliza un diámetro de 1.1 m, se ha escogido de forma arbitraria para el caso aquí presentado un diámetro de 0.7 m.

Por definición, el diámetro de Sauter (“D32”) se define según:

$$D_{32} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}$$

Donde “n” representa el número de gotas de diámetro “d<sub>i</sub>”. Queda a simple vista que el cálculo por definición es tedioso y requiere de los instrumentos necesarios. Diversos autores han tratado luego de correlacionar este diámetro de acuerdo a las condiciones fluidodinámicas en las que se trabaje. Luego de una extensa búsqueda, se ha concluido que la publicación de Sovilj et al (2019)<sup>[3.11]</sup> logra resumir satisfactoriamente los estudios hasta la fecha.

Un parámetro de suma importancia sobre el diámetro de Sauter es el tamaño de boquilla que se utilice en el dispersor, lo cual resulta lógico. Las correlaciones que no tienen en cuenta esta dependencia, si bien son sencillas, presentan un rango limitado de aplicación o bien un amplio error (aproximadamente del 30%). Para el caso en estudio se han seleccionado dispersores de 1 mm de diámetro (lo cual es un tamaño común en los estudios realizados).

Dentro del trabajo de Sovilj et al<sup>[3.11]</sup>, se mencionan numerosas correlaciones entre ellas las propuestas por Ghorbanian et al. Estos autores han propuesto dos tipos de modelos diferentes, uno de los cuales presenta una fuerte base estadística (proporcionando errores cercanos al 8%); y el otro basado en parámetros dimensionales (con errores cercanos al 6%). Dado que ambos errores se pueden considerar bajos, se da decidido utilizar el primero de ellos el cual propone la siguiente relación:

$$D_{32} = D_n \cdot (2.05306336 \cdot We^{0.031179} \cdot Eö^{-0.2622783})$$

Donde “D<sub>n</sub>” representa el diámetro de las boquillas del dispersor, “We” representa el número adimensional de Webber y el “Eö” representa el número adimensional Eötvös. Estos últimos dos números adimensionales se definen a continuación:

$$We = Un^2 \cdot D_n \cdot \frac{\Delta\rho}{\sigma}$$

$$Eö = D_n^2 \cdot g \cdot \frac{\Delta\rho}{\sigma}$$

Donde “ $U_n$ ” es la velocidad de la fase dispersa en las boquillas del dispersor, “ $\Delta\rho$ ” es la diferencia de densidades entre la fase oleosa y acuosa, “ $g$ ” es la gravedad, y “ $\sigma$ ” es la tensión interfacial. La velocidad en las boquillas se calcula según:

$$U_n = \frac{Q_{v_d}}{N \cdot A_n}$$

Donde “ $Q_{v_d}$ ” es el caudal volumétrico de la fase dispersa en tope de la torre, “ $N$ ” es el número de boquillas (arbitrariamente se han seleccionado 1000) y “ $A_n$ ” es el área transversal de las boquillas.

Para los cálculos de secciones posteriores serán necesarias las propiedades del aceite. Si bien la ecuación (9) ya permite el cálculo de la densidad, a continuación, se muestran correlaciones para el resto de propiedades del aceite de sebo vacuno (Guerrero<sup>[3.7]</sup>):

$$k = \left( \frac{0.121 - 0.0004 \cdot T}{1 - 3.5 \cdot 10^{-3} \cdot T} \right) [=] \left( \frac{W}{m \cdot K} \right)$$

$$C_p = \left( \frac{1.404 + 0.0015 \cdot T}{1 - 3.04 \cdot 10^{-4} \cdot T} \right) [=] \left( \frac{J}{Kg \cdot K} \right)$$

Para la viscosidad se ha utilizado la correlación propuesta por Hoffman et al. (2018)<sup>[3.12]</sup> para aceite de palma. Se ha seleccionado este aceite ya que es similar en cuanto a la composición de ácido oleico (principal ácido en el aceite de sebo vacuno).

$$\mu = 10^{C_1 + C_2 \cdot \log(T)} [=] \text{cp}$$

Donde “ $C_1$ ” y “ $C_2$ ” son constantes obtenidas a partir del ajuste de datos experimentales, con valores de 4.9375 y -2.0299 respectivamente. Para esta correlación la temperatura va en “°C”.

Koncsag y Barbulescu (2011)<sup>[3.13]</sup> han propuesto correlaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa de la fase dispersa y continua en torres del tipo spray. En base a su trabajo es que se han calculado los coeficientes de transporte. A continuación, se establecen las relaciones utilizadas. De aquí en más los subíndices “d” implican que se está haciendo referencia a la fase dispersa, y el subíndice “c” hará mención a la fase continua.

$$a = \frac{6 \cdot \phi_d}{D_{32}} \text{ (Área Interfacial para el transporte de masa y de calor)}$$

Para la fase continua, el número de Sherwood puede estimarse según:

$$Sh_c = 0.725 \cdot Sc_c^{0.42} \cdot Re_c^{0.57} \cdot (1 - \phi_d)$$

Y para la fase dispersa, Laddha y Degaleesan (1974)<sup>[3.13]</sup> recomiendan la siguiente correlación:

$$k_d = 0.023 \cdot V_{slip} \cdot Sc_c^{-0.5}$$

En torres del tipo spray, un concepto usual es la velocidad de deslizamiento (o Slip Velocity en inglés), la cual encuentra su significado en la velocidad relativa de la fase dispersa respecto a la fase continua, tomando en cuenta las partes internas que tenga la columna, y el “hold-up ratio” correspondiente. Para aquellas torres que no presenten partes internas (es decir, que no tengan empaques o platos), la velocidad de deslizamiento se define según:

$$V_{Slip} = \frac{V_d}{\phi_d} + \frac{V_c}{1 - \phi_d}$$

Con “ $V_d$ ” y “ $V_c$ ” siendo las velocidades de cada una de las fases en la torre tomando en cuenta el área transversal de la columna. La longitud característica utilizada en torres spray para cálculos de coeficientes es el diámetro de Sauter.

Los números adimensionales de Schmidt y Reynolds se definen según:

$$Sc_c = \frac{\mu_c}{D_{fase\ continua} \cdot \rho_c}$$

$$Re_c = \frac{\rho_c \cdot D_{32} \cdot V_{Slip}}{\mu_c}$$

Con “ $D_{fase\ continua}$ ” siendo la difusividad del componente que se transfiere en la fase continua.

Otra propiedad importante y necesaria para determinar los coeficientes de transferencia de masa es la difusividad del glicerol en la fase dispersa y en la fase continua. La difusividad del glicerol en agua se obtuvo a partir del trabajo experimental de D’Errico et al (2004)<sup>[3.14]</sup>. En la publicación se informa que el valor de la difusividad a 25°C de glicerol en una solución acuosa muy diluida (en fracción mol) es de  $1.025 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. Sabiendo que la difusividad en líquidos

presenta una dependencia lineal con la temperatura, es posible calcular la difusividad a 250°C para el glicerol en agua.

Para la difusividad de glicerol en TG no hay muchos estudios disponibles, por lo que la misma se estimó utilizando la conocida correlación de Wilke-Chang<sup>[3,15]</sup>:

$$D_{AB} = \frac{117.3 \cdot 10^{-18} \cdot (\varphi \cdot M_B)^{0.5} \cdot T}{\mu \cdot \nu_A^{0.6}}$$

$\nu_A$  = Volumen molal del soluto en el punto de ebullición normal

$\varphi$  = Factor de asociación ( = 1 para solvente no asociados)

$\mu$  = Viscosidad de la solución

$M_B$  = Peso molecular del solvente

$T$  = Temperatura ( K)

Finalmente, una vez conocidos los coeficientes locales en la fase continua, y la fase dispersa, el coeficiente de transferencia de masa global se puede definir según:

$$\frac{1}{Kl} = \frac{1}{k_d} + \frac{m}{k_c}$$

Donde “m” es el coeficiente de solubilidad. Si expresamos los coeficientes en unidades de masa, “m” =10 a 250°C para el glicerol.

En la tabla se presentan los resultados obtenidos para tope y para fondo para el glicerol, considerando una temperatura de operación de la torre a 250°C.

Tabla 3.2. Coeficientes globales de transferencia de masa para el glicerol.

	Fondo	Tope
<b>Coeficiente (Kg<sub>Gly</sub>/m<sup>3</sup><sub>reactor</sub>.h)</b>	2856	2832

Como es esperable, el coeficiente varía punto a punto en la torre, aunque no significativamente. No obstante se ha encontrado mediante la resolución de los balances numéricamente que para Kl.a > 2000 Kg<sub>Gly</sub>/m<sup>3</sup><sub>reactor</sub>.h los resultados no sufren cambios apreciables (significando que la transferencia de masa es muy rápida).

De forma análoga, se han realizado los cálculos para los coeficientes de transferencia de masa del agua. Para una estimación de la solubilidad de agua en TG y AG se utilizaron los coeficientes " $\delta_1$ " y " $\delta_2$ " y el siguiente planteo.

En el fondo de la torre, el agua se encuentra disuelta en la fase aceite (en fracción másica y despreciando la cantidad de AG que vienen en la alimentación) según:

$$x_{H_2O(fondo)} = \frac{\delta_1 \cdot PM_{H_2O} \cdot x_{TG(fondo)}}{PM_{TG}} = 0.001537$$

El agua dulce en el fondo de la torre es, en fracción másica, 85% agua aproximadamente según lo reportado en la industria. Luego si "m" es la relación entre las fracciones másicas "m" = 0.0018. Para el tope de la torre se hace un planteo análogo llegando a "m" = 0.0375. Los resultados se observan en la siguiente tabla:

Tabla 3.3. Coeficientes globales de transferencia de masa para el agua.

	Fondo	Tope
<b>Coeficiente (Kg<sub>agua</sub> /m<sup>3</sup><sub>reactor</sub>.h)</b>	2645	17342

Se puede observar que los coeficientes de transferencia de masa del agua son muy altos también, avalando la suposición del modelo cinético elegido.

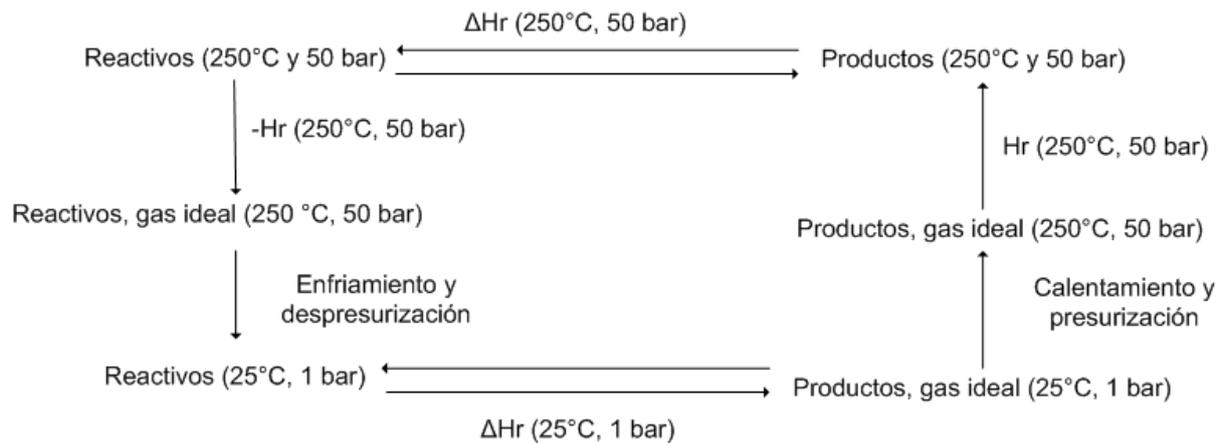
### 3.2.4 Balances de energía en la torre

Otro aspecto muy importante a la hora de hacer el cálculo para la dimensionalización de un reactor es el balance de energía del mismo. En este se tiene en cuenta la energía que entra en juego en la reacción, como también la energía intercambiada con los alrededores.

#### 3.2.4.1 Estimación de la Entalpia de Reacción

En principio es necesario saber cómo se comporta la reacción, es decir, si es endotérmica o exotérmica. Para ello se debe evaluar la entalpía de reacción a la temperatura y presión de operación. No fue posible encontrar datos de autores en las condiciones de operación, por lo que se procedió a calcularlo de forma teórica.

Si se observa la reacción de la siguiente forma, entonces:



Entonces, el  $\Delta H$  de reacción real se puede definir de la siguiente forma:

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H^R + \Delta H^{ID} + \Delta H_{rxn,(25^\circ C, 1 bar)}$$

Donde  $\Delta H^R$  es la variación de entalpías residuales de reacción entre productos y reactivos; y  $\Delta H^{ID}$  es la variación de entalpías de gas ideal de reacción entre productos y reactivos a la temperatura y presión de operación.  $\Delta H_{rxn,(25^\circ C, 1 bar)}$  representa la entalpía de reacción estándar entre reactivos y productos.

Para la obtención de las entalpías residuales de reacción se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson, definida como <sup>[3,6]</sup> :

$$H^R|_{P,T} = R T_C \left( T_R (Z - 1) - 2.078 (1 + \kappa) \sqrt{\alpha} \ln \left( \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \right)$$

$$Z^3 - (1 - B) Z^2 + (A - 3B^2) Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

$$A = 0.45724 \frac{P_R}{T_R^2} \alpha$$

$$B = 0.07780 \frac{P_R}{T_R}$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2$$

$$\alpha = \left( 1 + (0.48508 + 1.5517\omega - 0.17613\omega^2) (1 - T_R^{0.5}) \right)^2$$

$$T_R = \frac{T}{T_C} \quad P_R = \frac{P}{P_C}$$

Donde

- $T_R$ : Temperatura reducida.
- $P_R$ : Presión reducida.
- $T_C$ : Temperatura Crítica.
- $P_C$ : Presión Crítica.
- $\omega$ : Factor acéntrico.
- $Z$ : Factor de compresibilidad.
- $\alpha, \kappa$ : Parámetros del modelo.
- $R$ : Constante universal J/mol K

Para poder calcular las entalpías residuales es necesario proporcionar los datos de  $T_R$ ,  $P_R, \omega$ . Según Glisic et al. [3.17] se pudo obtener los parámetros para los glicéridos simplificando los mismos como trioleína, dioleína y monooleína respectivamente (suposición razonable ya que para el sebo vacuno la composición de ácido oleico es mayoritaria). Los parámetros restantes fueron estimados con el simulador Honeywell Unisim R460. Los datos obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 3.4: Parámetros críticos para las sustancias.

	Triglicérido	Diglicérido	Monoglicérido	Agua	Ácido Graso	Glicerol
$T_C$	977	920.2	834	647.1	769.9	724.9
$P_C$	3.64	5.05	10.56	221.3	13.9	66.7
$\omega$	1.97	1.76	1.53	0.344	1.18	1.5

Los resultados obtenidos a 250°C y 50 bares de presión son los siguientes.

Tabla 3.5: Entalpía residual.

	Triglicérido	Diglicérido	Monoglicérido	Agua	Ácido Graso	Glicerol
$H^R(\text{J/mol})$	$-1.57 \cdot 10^5$	$-1.33 \cdot 10^5$	$-1.03 \cdot 10^5$	$-7.66 \cdot 10^4$	$-2.58 \cdot 10^3$	$-7.5 \cdot 10^4$

Ya estimados los  $H^R$ , es necesario conocer los valores ideales para finalmente poder calcular la entalpía de reacción del sistema.

La entalpía ideal se puede calcular tomando como referencia 25°C y teniendo las capacidades caloríficas de cada elemento según la siguiente forma:

$$\Delta H_{id} = \int_{298}^T C_p^{gi}(T) dT$$

También es necesario saber las capacidades caloríficas de gas ideal de cada sustancia. Rihani et al [3.18]. encontró las capacidades caloríficas de los glicéridos utilizando la contribución de cada grupo funcional de la molécula. En el caso de los AG, glicerol y agua se obtuvo directamente el valor de la entalpía de gas ideal utilizando el simulador Honeywell Unisim Design R460. En la siguiente tabla se muestran las capacidades caloríficas utilizadas.

Tabla 3.6: Capacidad calorífica de la forma:  $C_p=A+BT+CT^2 +DT^3$ , T(K), (298 K-1500 K)

Cp(J/mol)	A	B.10 <sup>-2</sup>	C.10 <sup>-4</sup>	D.10 <sup>-6</sup>
<b>Triglicérido</b>	96.295	507.861	-23.680	0.458
<b>Monoglicérido</b>	98.725	339.875	-14.570	0.997
<b>Diglicérido</b>	84.483	185.950	8.654	0.203

Tabla 3.7: Entalpía ideal de la forma  $\Delta H^{ID}:=A+BT+CT^2 +DT^3+ET^4+FT^5$ , T(K)

$\Delta H^{id}$ (J/mol)	A	B	C.10 <sup>-3</sup>	D.10 <sup>-7</sup>	E.10 <sup>-10</sup>	F.10 <sup>-14</sup>
<b>Agua</b>	-103.140	34.470	-71.220	157.716	-89.190	18.680
<b>Ácido Graso</b>	994.400	-57.600	1000.890	-524.320	1706.300	-2527.810
<b>Glicerol</b>	0	840.420	-105.250	-221.990	234.320	0

En resumen, los  $\Delta H^{ID}$  encontrados se encuentran en la siguiente tabla.

Tabla 3.8. Entalpía ideal

	Triglicérido	Diglicérido	Monoglicérido	Agua	Glicerol	Ácido Graso
$\Delta H^D(\text{J/mol})$	$4.405 \cdot 10^5$	$3.205 \cdot 10^5$	$2.451 \cdot 10^5$	$1.760 \cdot 10^4$	$5.181 \cdot 10^4$	$1.810 \cdot 10^5$

Finalmente, como se observa en el recorrido de reacción, debe adicionarse un último término correspondiente a la entalpía de reacción a las condiciones de referencia (25°C y 1 bar). Esta entalpía puede ser obtenida, para cada una de las reacciones, a partir de:

$$\Delta H_{rxn}(25^\circ C, 1 \text{ bar}) = \sum H_{f(25^\circ C, 1 \text{ bar})} \text{ productos} - \sum H_{f(25^\circ C, 1 \text{ bar})} \text{ reactivos}$$

Donde los “ $H_f$ ” representan la entalpía de formación de los compuestos. Para los TG, los DG y los MG, Oliveira et al<sup>[3,35]</sup> han realizado un estudio donde han expresado estas entalpías en función de la contribución de grupos (de forma similar a lo ya expuesto para los Cp de gases ideales). Los TG, DG y MG fueron simplificados como trioleína, dioleína y monoleína para la facilidad de cálculo.

Tabla 3.9: Entalpías de formación a 298 K 1 y bar

Compuesto	$\Delta H^{°f}$ (J/mol)
Agua	$-2.86 \cdot 10^5$
Ácido Graso	$-7.70 \cdot 10^5$
Glicerol	$-6.69 \cdot 10^5$
Triglicérido	$-2.10 \cdot 10^6$
Diglicérido	$-1.61 \cdot 10^6$
Monoglicérido	$-1.16 \cdot 10^6$

De esta forma se obtiene para cada reacción:

$$\Delta H_{rxn 1, (25^\circ C, 1 \text{ bar})} = 2.93 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{rxn 2, (25^\circ C, 1 \text{ bar})} = -3.70 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{rxn 3, (25^\circ C, 1 \text{ bar})} = 9.33 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Una vez obtenidos todos los parámetros necesarios se procede a obtener el  $\Delta H_{rxn}$  real.

$$\Delta H_{rxn1, (250^\circ C, 50 \text{ bar})} = \Delta H_{(Pr oductos-Reactivos)}^R + \Delta H_{(Pr oductos-Reactivos)}^{ID} + \Delta H_{rxn,1(25^\circ C, 1bar)}$$

$$\Delta H_{rxn2, (250^\circ C, 50 \text{ bar})} = \Delta H_{(Pr oductos-Reactivos)}^R + \Delta H_{(Pr oductos-Reactivos)}^{ID} + \Delta H_{rxn,2(25^\circ C, 1bar)}$$

$$\Delta H_{rxn3, (250^\circ C, 50 \text{ bar})} = \Delta H_{(Pr oductos-Reactivos)}^R + \Delta H_{(Pr oductos-Reactivos)}^{ID} + \Delta H_{rxn,3(25^\circ C, 1bar)}$$

Y finalmente con la Ley de Hess, se puede calcular la energía de reacción por etapa y para la reacción global.

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn, total} &= \Delta H_{rxn1, (250^\circ C, 1 \text{ bar})} + \Delta H_{rxn2, (250^\circ C, 1 \text{ bar})} + \Delta H_{rxn3, (250^\circ C, 1 \text{ bar})} \\ \Delta H_{rxn, total} &= -2.08 \cdot 10^4 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

### 3.2.4.2 Perdida de calor del reactor

En primera instancia cabe destacar que se hará una simplificación en este apartado respecto a la temperatura del reactor. Se tomará que la temperatura es constante e igual a 523 K. No es una mala simplificación ya que como se mostrará más adelante las variaciones de temperatura dentro de la torre son muy pequeñas y nunca superan el 3% de diferencia, con el aislamiento correspondiente. Esta simplificación se hace para poder estimar el calor que perdería la torre hacia el exterior.

En segundo lugar, dado que los coeficientes de transferencia de masa son elevados, se puede intuir que la turbulencia dentro de la torre es alta, por lo que los fenómenos de convección con las paredes del reactor serán también altos. Entonces suponer que el Biot será muy grande no es una mala aproximación.

El Biot relaciona la resistencia a la conducción sobre la resistencia a la convección y como esta última será muy chica debido a la alta turbulencia, un biot tendiendo a infinito es esperable y por consiguiente que la pared interna del reactor esté a una temperatura muy similar a la del fluido<sup>[3.19]</sup>.

Para poder calcular correctamente el calor que se pierde en la torre, es necesario evaluar las resistencias a la transferencia de calor que existente, tanto en la pared del reactor, como en

el exterior. Para ello se plantea un balance de energía para la transferencia de calor, tomando en cuenta la resistencia de la pared del reactor y la resistencia de convección exterior; encontrando así la expresión:

$$Q_{Perdido} = \frac{\Delta T}{\frac{\ln\left(\frac{D_{Ext}}{D_{Int}}\right)}{2\pi k_{Ai} L} + \frac{1}{h_{Ext} \cdot A_{Sup}}}$$

Donde

- $\Delta T$ : Diferencia de temperatura entre la superficie interior del reactor y la temperatura ambiente.
- $D_{Ext}$ : Diámetro externo.
- $D_{Int}$ : Diámetro interno.
- $k_{Ai}$ : Conductividad térmica del material de las paredes del reactor.
- $L$ : Altura de la torre.
- $h_{Ext}$ : Coeficiente de transferencia de calor exterior.
- $A_{Sup}$ : Área superficial de la torre.

Una práctica común para mitigar la pérdida de calor es inyectar vapor vivo en diferentes etapas de la torre para compensar dicha pérdida. En esta ocasión se buscará una mejor estrategia, que será la de utilizar aislante térmico comercial, del tipo fibra de vidrio para evitar la mayor pérdida de calor posible. Para tener en cuenta el efecto de aislante, es necesario agregar otra resistencia extra al balance de energía, este último queda de la siguiente forma:

$$Q_{Perdido} = \frac{\Delta T}{\frac{\ln\left(\frac{D_{Ext}}{D_{Int}}\right)}{2\pi k_{Ai} L} + \frac{\ln\left(\frac{D_{Ext Ais}}{D_{Ext Ais}}\right)}{2\pi k_{Ais} L} + \frac{1}{h_{Ext} \cdot A_{Sup}}}$$

Es necesario definir ciertas variables para poder obtener la pérdida de calor real en el reactor. La primera a definir es el espesor de la torre.

Se sabe que como se generan sustancias corrosivas durante el avance de la reacción (AG), será necesario utilizar acero inoxidable para evitar problemas estructurales graves a largo plazo.

No obstante, como la presión de operación de la torre es elevada, no es posible utilizar espesores nominales ya que es necesario un adicional extra para poder soportar dicha fuerza. Es por eso que es necesario calcular el espesor requerido para la torre. Acorde al código ASME Sección II, el cual brinda una guía para el dimensionamiento de aparatos sometidos a presión (ASP), dicho espesor se puede encontrar de forma sencilla mediante la siguiente expresión.

$$\varepsilon = \frac{P R_{Int}}{S - Y P} + C$$

Donde

- P: Presión de operación.
- $R_{Int}$ : Radio interior de la torre.
- S: Esfuerzo permisible
- Y: Factor de seguridad
- C: Sobre espesor para la corrosión

La obtención de estos parámetros, también es brindada por el Código Asme<sup>[3,20]</sup>, previamente seleccionado el material de construcción. Se eligió el acero inoxidable S316 y el diámetro interior de la torre ya estaba prefijado y era de 0.7 metros. Los datos encontrados para el material son los siguientes:

Tabla 3.10: Parámetros para acero inoxidable 316s.

S (Psi)	Y	P (Psi)	C (mm)
18000	0.6	725	1

La tolerancia por corrosión (o sobre espesor) C se estima en 1 mm, ya que es suficiente para soportar una vida útil de la torre de 20 años (Ver Capítulo 7 para la velocidad de corrosión). Finalmente, el espesor encontrado es de 18.5 mm.

Finalizado el cálculo estructural, ahora es necesario estimar coeficiente de transferencia de calor con los alrededores.

Para ello, se supone que el fenómeno de convección fuera del reactor se dará por convección natural, ya que se supone que no existirán ráfagas apreciables de viento cerca del reactor. También se realizó una búsqueda de la temperatura anual promedio en Avellaneda (lugar donde se ubicará la planta) dando un resultado de 17°C.

Lo que sigue a continuación forma parte de un ciclo iterativo para una estimación del coeficiente pelicular exterior. Las propiedades del aire deben evaluarse a la temperatura de película (promedio aritmético entre la temperatura ambiente y la temperatura de la pared exterior del reactor).

Para el exterior de un cilindro, el número de Nusselt<sup>[3.19]</sup> puede estimarse según:

$$Nu = \left[ 0.6 + \left[ \frac{0.387 Ra^{\frac{1}{6}}}{\left( 1 + \left( \frac{0.559}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right)^{\frac{8}{27}}} \right] \right]^2$$

$$Ra = Pr \left( \frac{g \beta \Delta T L_c^3}{\nu^2} \right)$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k}$$

El resultado final es que “h<sub>Ext</sub>” es aproximadamente de 16 W/m<sup>2</sup>.K, valor que no varía significativamente en las sucesivas iteraciones.

Ya con el espesor del reactor y el coeficiente de transferencia de calor estimados, es posible estimar la pérdida de calor. En la siguiente tabla se resumen los datos utilizados para su cálculo:

Tabla 3.11: Parámetros utilizados para el cálculo de la pérdida de calor.

h <sub>Ext</sub> (W/m <sup>2</sup> K)	k <sub>Ai</sub> (W/m K)	k <sub>Ais</sub> (W/m K)	ε <sub>T</sub> (mm)	ε <sub>Ais</sub> (cm)	D <sub>Int</sub> (m)
16	16.3	0.023	18.5	15	0.7

El espesor del aislante se decidió en función de tamaños nominales por parte de un fabricante [3.21] y según la pérdida de calor que se producía al utilizarlo. Como criterio definitivo, se buscó el mínimo espesor de aislante térmico tal que se asegure dentro de la torre un  $\Delta T$  de +/- 3°C, asegurando así la “isotermicidad” para el funcionamiento.

Finalmente es necesario conocer la altura de la torre. Para tener una primera estimación de “L” se ha realizado un primer cálculo suponiendo operación isotérmica de la torre a 250°C. Luego este valor será refinado.

### 3.2.4.3 Inclusión del balance de energía

Todos los datos previamente calculados se hicieron en pos de introducir el balance de energía en la torre de forma de hacer el cálculo lo más riguroso posible.

Al incluir este balance es necesario tener la dependencia de los principales parámetros con la temperatura.

El balance a agregar tiene la siguiente forma:

$$\left( L \cdot cp_L + G \cdot cp_G \right) \frac{dT}{dV} = \sum - \Delta H_i r_i \cdot \phi_c + Q_{Perdido}$$

Donde

- L y G: Caudales másicos de la fase aceite y acuosa respectivamente.
- $Cp_L$ : Capacidad calorífica fase acuosa.
- $Cp_G$ : Capacidad calorífica fase aceite.
- T: Temperatura.
- V: Volumen de reactor.
- $\Delta H_i$ : Entalpía de reacción.
- $r_i$ : Velocidad de reacción
- $Q_{Perdido}$ : Calor perdido al exterior por unidad de volumen de reactor.

El balance anterior es una simplificación. Estrictamente debería plantearse un balance de energía para cada fase. No obstante, como el contacto entre fases es directo, se asume que en estado estacionario, cada plano de la torre tendrá una única temperatura.

### 3.2.5 Precalentamiento de las corrientes de entrada

Industrialmente las torres de hidrólisis de aceites vegetales y animales se componen de 3 secciones claramente diferenciadas <sup>[3.22]</sup>. Las mismas se distinguen en la Figura 3.5.

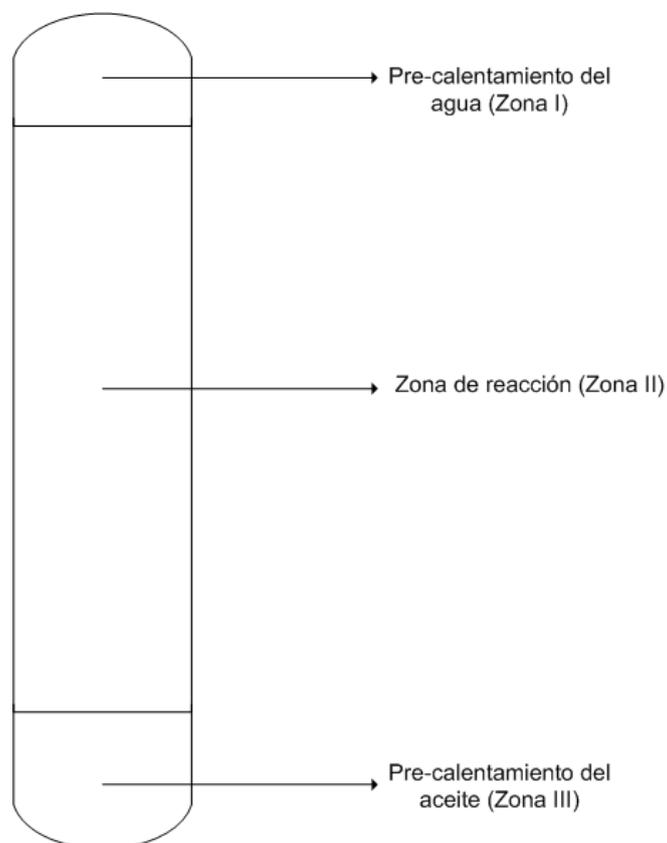


Figura 3.5. Esquema ilustrativo de las tres zonas presentes en las “fat splitting towers”

Como se aprecia, la zona de reacción es la determinante del volumen de reacción, no obstante, las otras dos zonas deberían ser tenidas en cuenta. Para el caso que se expone en este trabajo, debe considerarse el esquema preliminar de la planta.

Para la planta propuesta el caudal de agua que funciona como reactivo proviene de un destilador que separa el agua del resto de la mezcla a presión cercana a la atmosférica. Se puede intuir por ende que la temperatura de salida de la corriente es aproximadamente 100°C; y por esto se ha decidido que no tiene sentido incluir la “Zona I”. Sin embargo, la corriente debe ser llevada a la temperatura de reacción (250°C). Para ello se han analizado dos opciones:

1. **Utilizar un intercambiador de calor y vapor vivo a 50 bares para calentar la mezcla:** Esta opción tiene como ventaja cumplir el objetivo deseado sin poner en contacto agua con la mezcla que sale del destilador (haciendo que el agua no pueda ser recuperada a menos que se añada otra etapa de separación posterior, lo cual no se justifica por la poca cantidad de glicerol que posee la corriente). Tanto la corriente de proceso como la de vapor deberían estar a elevada presión, y lo más conveniente sería disminuir los intercambiadores que deban soportar estas condiciones.
2. **Inyectar vapor vivo a 50 bares directamente a la corriente:** Permite un intercambio de calor sumamente eficiente (por contacto directo). En el capítulo pasado se mencionó que las torres suelen trabajar a una relación G/L de 0.5 en masa, con lo cual el caudal de vapor a inyectar pasa a ser un parámetro de ajuste para lograr dicha relación y la temperatura deseada.

La primera alternativa permite la reutilización de agua, pero se intuye que el costo del intercambiador no justifica su implementación. Por ello se ha optado por la opción dos, aunque incluyendo una modificación. Luego del destilador se pondrá un divisor de corrientes, de forma de desviar solo lo necesario al reactor. Como es usual en la industria, se toma una solución de compromiso.

Por las suposiciones del modelo seleccionado, aumentar esta relación sólo afectaría a la transferencia de masa del glicerol, ya que aumenta la fuerza impulsora de la transferencia en toda la torre, desplazando la reacción hacia productos. Estrictamente también se tendría una mayor transferencia de AG, pero aquí no se está teniendo en cuenta ya que la solubilidad de estos es muy baja y casi insignificante.

Para la “Sección III” se complejiza ligeramente el tratamiento matemático. Se estima que el aceite vendrá aproximadamente a una temperatura de 80°C. De la información de “IPPE”<sup>[3.10]</sup>, industrialmente se precalienta el aceite hasta aproximadamente 92°C. En este trabajo se ha supuesto que el precalentamiento es hasta 95°C.

El fenómeno de transferencia de calor en esta zona es complejo. No existe mucha información en bibliografía sobre correlaciones para la estimación de coeficientes en contacto directo. El trabajo de Moresco y Marschall (1980)<sup>[3.23]</sup> ha sido de mucha utilidad en este sentido. Ellos han logrado proponer dos correlaciones, una para cada coeficiente pelicular local (fase dispersa y continua).

Lo primero a tener en cuenta es que el aceite, una vez precalentado, debe llevarse desde 95°C a la temperatura de operación (250°C). De aquí saldrá el caudal de vapor a inyectar que finalmente se irá con el agua dulce hacia su respectiva purificación.

Como se mencionó, para calentar industrialmente se inyecta vapor vivo a alta presión (50 bares para nuestro caso). Si el fenómeno de transferencia de calor en contacto directo resulta complejo, este lo es aún más. La turbulencia que origina la inyección, los patrones de flujo, lo que ocurre con las gotas, etc. se vuelven variables de importancia, pero de las que no existe información alguna en la bibliografía.

Ante esto se ha decidido simplificar el cálculo suponiendo que el calor que se obtiene es básicamente el calor cedido por condensación del vapor para calentar el vapor.

$$Q = L \cdot cp_{aceite} \cdot (250^\circ C - 95^\circ C) = \Delta H_{vaporización(50\ bar)} \cdot Vg$$

Con "Vg" siendo el caudal másico de vapor. El calor latente de vaporización se encuentra en tablas y es igual a 1640.1 KJ/Kg.

De aquí se obtiene que como mínimo deben adicionarse 464.9 Kg de Vapor, valor que se adiciona al caudal de agua que venía de la "Zona II" y luego sale de la torre. Cabe destacar que este caudal de agua inyectado su única función es calentar la corriente de TG, ya que como se inyecta por debajo de la zona de reacción está nunca formará parte de la reacción (torre a contra corriente).

Planteando un balance de energía en el aceite y el agua dulce, y suponiendo que el agua dulce sale a 250°C de la "Zona II", entonces:

$$Q = L \cdot cp_{aceite} \cdot (95^\circ C - 80^\circ C) = G \cdot cp_{aguadulce} \cdot (250^\circ C - Tf)$$

Las propiedades del agua dulce se evalúan a una temperatura media supuesta, luego con el balance se despeja la temperatura de salida, y se verifica. Se concluye que el agua dulce sale a 239°C

Para la estimación de propiedades de los fluidos, las mismas han sido evaluadas a la temperatura media (para el aceite 87.5°C y para el agua 244.5°C).

$$Nu_c = 0.156 \cdot Re_c^{0.5} \cdot Pr_c^{0.5}$$

$$Nu_d = 0.0178 \cdot Re_d^{0.95} \cdot Pr_d^{0.22}$$

Con:

$$Re_i = \frac{D32 \cdot vr \cdot \rho_i}{\mu_i}$$

Siendo “vr” la velocidad relativa de las gotas (o velocidad terminal), calculada a partir de:

$$vr = \sqrt{\frac{4 \cdot D32 \cdot g \cdot \Delta \rho \cdot (1 - \phi_d)}{3 \cdot f \cdot \rho_c}}$$

Donde “f” es el factor de fricción que depende del régimen donde uno se encuentre. Para hallar la velocidad terminal se debe resolver un pequeño ciclo iterativo (Se supone un régimen, se calcula “vr”, se calcula el Re, y se verifica el régimen).

Los resultados finales son:

- $Re_c = 18.78$
- $Re_d = 1132.52$
- $h_c = 162.93 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$
- $h_d = 1702.32 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$
- $U$  (coeficiente global de transferencia de calor) =  $148.70 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$
- $a$  (área interfacial de las gotas) =  $540.33 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Finalmente, el  $U_v$  (coeficiente global de transferencia de calor por unidad de volumen de reactor) puede calcularse y es igual a  $U \cdot a = 80350.55 \text{ W/m}^3 \cdot \text{K}$

El calor que debe cederse al aceite para llevarlo a la temperatura deseada es de:

$$Q = L \cdot cp_{aceite} \cdot (95^\circ C - 80^\circ C) = U_v \cdot V \cdot \Delta T_{ml}$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{(250 - 95) - (239 - 80)}{\ln\left(\frac{(250 - 95)}{(239 - 80)}\right)}$$

De lo anterior se despeja el volumen de torre necesario para lograr el precalentamiento, obteniendo así un volumen de torre necesario de

$$V = 0.00247 \text{ m}^3 = 2.47 \text{ L}$$

El volumen es sumamente despreciable al de la “Zona II” como se demostrará a continuación; pero el resultado es coherente si uno considera que la transferencia es por contacto directo entre fases y además las gotas ofrecen una gran área interfacial.

### 3.2.6 Resolución numérica de la torre contracorriente (“Zona II”)

Para finalizar este primer reactor se procederá a explicar cómo se ha realizado numéricamente la resolución y dimensionamiento de la torre. Las condiciones de entrada al reactor son:

#### Fase aceite:

- L: 2102.39 Kg/h
- Fracción másica de triglicéridos: 0.976
- Fracción másica de ácidos grasos: 0.0199
- Fracción másica de agua: 0.004

#### Fase acuosa:

- G= 1019 Kg/h
- Fracción másica de agua: 0.99998
- Fracción másica de glicerina: 0.00002

Por lo visto en las secciones anteriores, para resolver la torre queda un sistema de 7 ecuaciones diferenciales (EDO), 6 de los balances de masa y una del balance de energía. El modelo sería sencillo de resolver como un problema de valor inicial si la disposición fuese co-

corriente ya que se conocieran todos los valores iniciales. Dado que la disposición es a contracorriente, existen dos formas de resolverlo:

- 1) Mediante un PVI, colocando la concentración deseada de glicerina en fondo.
- 2) Mediante un solver que permita la resolución de problemas con condiciones de contorno.

Esta última opción, si bien sería la más sencilla a simple vista trae algunos problemas. Los métodos suelen ser inestables y requerir valores semillas muy cercanos a la solución. Para estabilizarlos debe incluirse la matriz Jacobiana, la cual es amplia para el sistema en cuestión. Un programa basado en este tipo de resolución fue diseñado considerando la torre isotérmica, dando buenos resultados.

No obstante, con la inclusión del balance de energía en la torre, se ha decidido utilizar la primera forma de resolución. El algoritmo de resolución se aprecia en la siguiente figura:

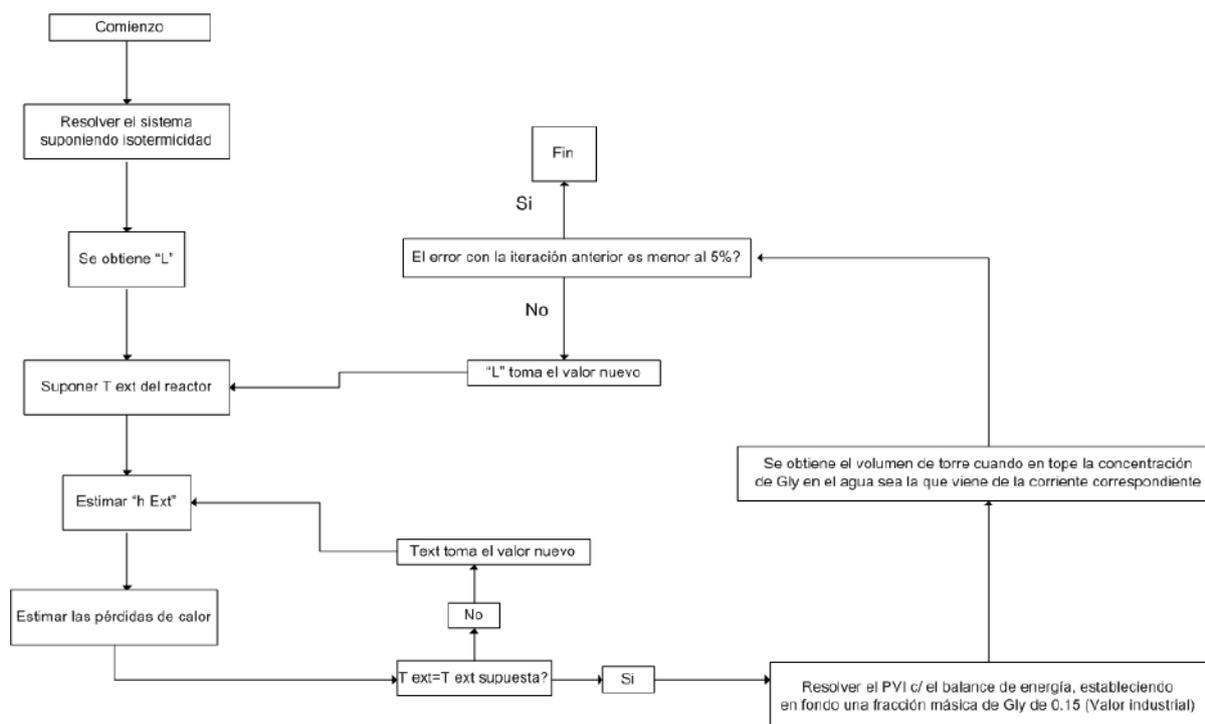


Figura 3.6. Algoritmo de cálculo utilizado.

La resolución fue implementada y resuelta en Matlab2018. La relación (caudal de másico de aceite/ caudal másico de agua) fue 0.5, la temperatura de operación de operación de la torre 250°C y la presión de 50 bares. Además del ciclo anterior, se debe verificar siempre la conversión que se alcanza. En los cálculos de los balances de masa preliminar se asumió una conversión del 93%, con lo cual cualquier valor igual o mayor a este se considerará aceptable.

Si la conversión no fuese aceptable, la única forma de modificar el valor sería cambiando cuanta glicerina se quiere en fondo, pero no es algo que preocupe, como se verá a continuación.

El volumen que se obtiene es de 9 m<sup>3</sup> de torre. Los perfiles finales del sistema son las figuras 3. 7 y 3.8.

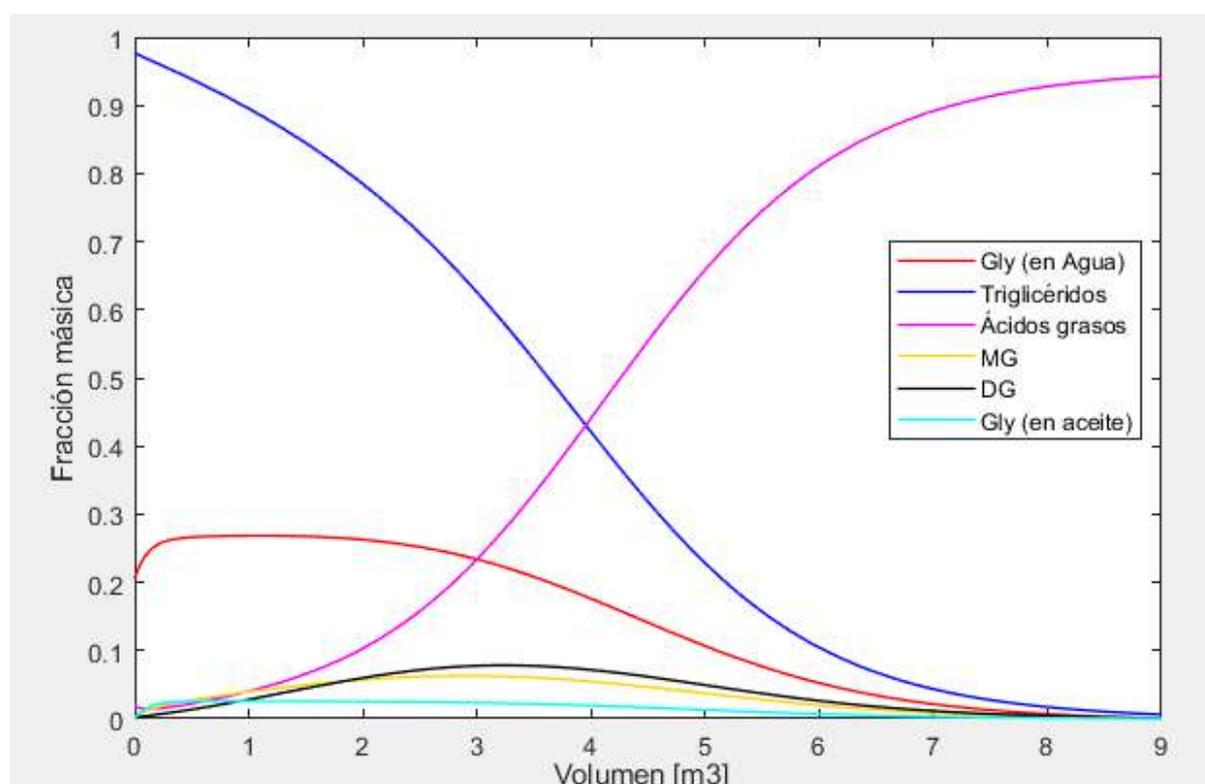


Figura 3.7: Evolución de la reacción dentro del reactor.

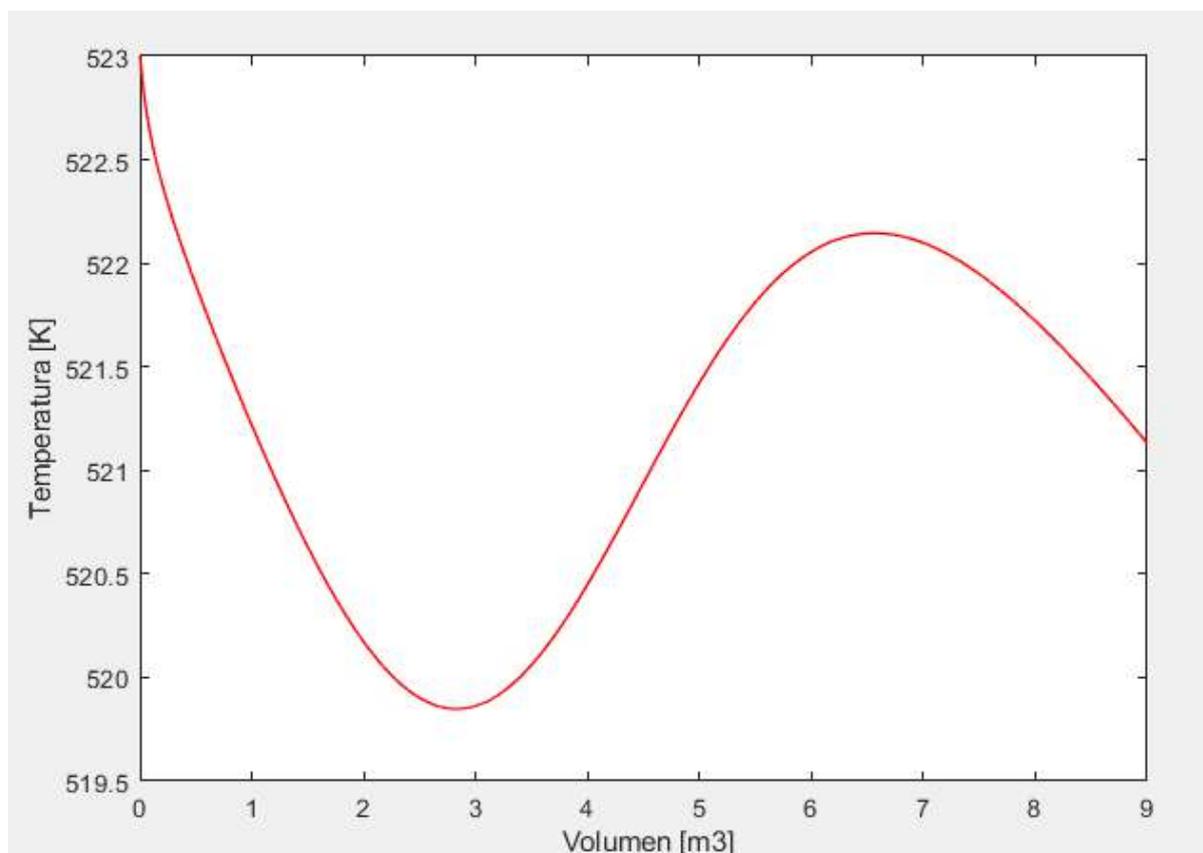


Figura 3.8. Perfil de temperatura dentro del reactor.

Como se observa la variación de temperatura no supera los 3°C, con lo cual con el aislante propuesto puede suponerse operación isotérmica, según el criterio que se mencionó previamente.

Se puede ver un perfil peculiar, ya que existe un mínimo de temperatura y luego un aumento de temperatura. Esto se puede explicar debido a que en primera instancia luego de que reaccionen los TG deben reaccionar los DG. Para el primer caso la entalpía de reacción es positiva, dando a entender que se consumirá energía para llevar adelante la reacción. Esto se puede observar claramente en el perfil de temperatura, donde en la zona inicial del reactor se producen primordialmente esta reacción.

Luego de esta región se puede observar claramente un aumento de temperatura producto de la reacción intermedia de los DG con agua. Dicho aumento de temperatura es coherente ya que se encontró que la reacción es exotérmica. Ya al final de la torre se nota una tendencia a la baja de la temperatura. La misma se puede explicar ya que la reacción de MG con agua es positiva, además se llega a altos niveles de conversión, restando poco reactivo y por consiguiente las pérdidas de calor son mayores a la energía liberada por la reacción, produciendo la baja de la temperatura.

Puede resultar llamativo como en el perfil de la glicerina en la fase acuosa, existe una disminución del mismo una vez que la corriente acuosa se aproxima al final de la “Zona II”. Esto se debe a que en este punto ingresa la corriente de aceite libre de glicerol, y al ponerse en contacto con la corriente acuosa que, si tiene este componente, se produce una transferencia de masa desde la fase acuosa a la fase oleosa. La reacción comienza a ocurrir, generando glicerol hasta el punto en que la transferencia de masa se produce desde la fase aceite a la acuosa.

En vista de las sucesivas simplificaciones y suposiciones se ha decidido tomar un factor de seguridad de 10%, de forma de sobredimensionar el reactor y asegurar el correcto funcionamiento. Las disposiciones finales para la torre se muestran a continuación:

DATOS GENERALES				
DENOMINACIÓN EQUIPO		FAT SPLITTING TOWER		
FUNCIÓN		REACTOR DE HIDRÓLISIS DE SEBO VACUNO		
DATOS DE OPERACIÓN				
FLUIDO		MEZCLA REACTANTE	Sebo vacuno	
			Agua	
			Glicerol	
			Ácidos Grasos	
TEMPERATURA DE OPERACIÓN [°C]		250°C		
PRESIÓN DE OPERACIÓN [Bar]		50		
PESO DE OPERACIÓN [kg]		12707		
DENSIDAD SEBO [kg/m <sup>3</sup> ]		749.8		
DATOS DE DISEÑO				
CAPACIDAD [m <sup>3</sup> ]		9.1		
DIÁMETRO [m]		0.7		
ALTURA [m]		23.65		
POSICIONAMIENTO		VERTICAL		
ESPESOR CILINDRO [mm]		18.5		
PESO VACÍO [kg]		5865		
TEMPERATURA DE DISEÑO [°C]		250		
PRESIÓN DE DISEÑO [Bar]		50		
MATERIAL CONSTRUCCIÓN		316 S		
NORMA DE DISEÑO		ASME		
SISTEMA			OTROS	
FLUIDO CALEFACTOR	TIPO	Vapor	Diámetro del dispersor[mm]	1
	CAUDAL [kg/h]	542	Numero de dispersores	1000
	TEMPERATURA [°C]	264	Grosor del Aislante[cm] (Tombo Brand)	15

Figura 3.9. Especificaciones para la torre de hidrólisis.

Y las pérdidas de calor finales al ambiente con el aislante se calculan en:

$$Q_{perdido} = 2350 \text{ W}$$

Representando así un 1.2% de las pérdidas de calor si no hubiese aislante.

A continuación, se muestran los perfiles del reactor si se eliminase el aislante y se deja la transferencia de calor al medio externo. Los resultados encontrados son los siguientes, dejando en claro la importancia de aislar adecuadamente la torre.

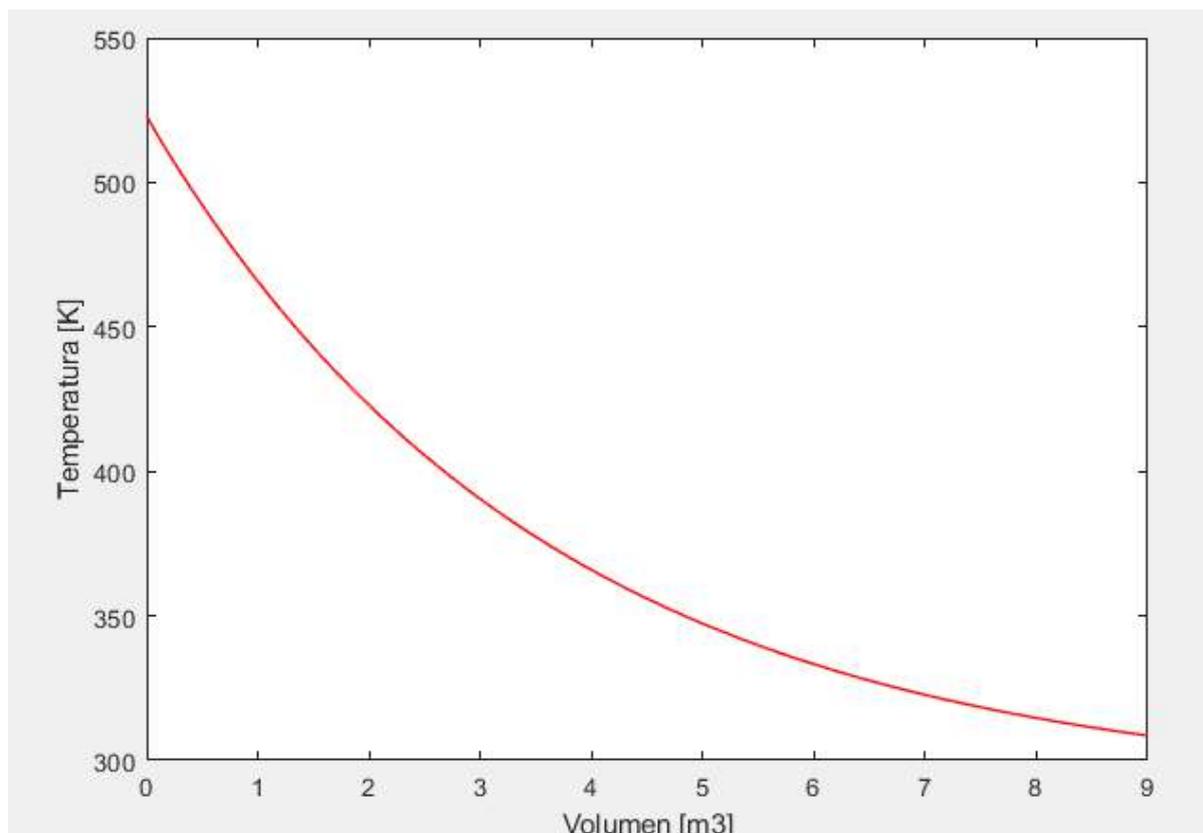


Figura 3.10. Evolución de la temperatura en el reactor sin aislante.

Con respecto a los perfiles de concentración dentro del reactor, se puede observar un claro apagado de la reacción producto de la abrupta disminución de la temperatura producto de la transferencia de calor con el medio externo.

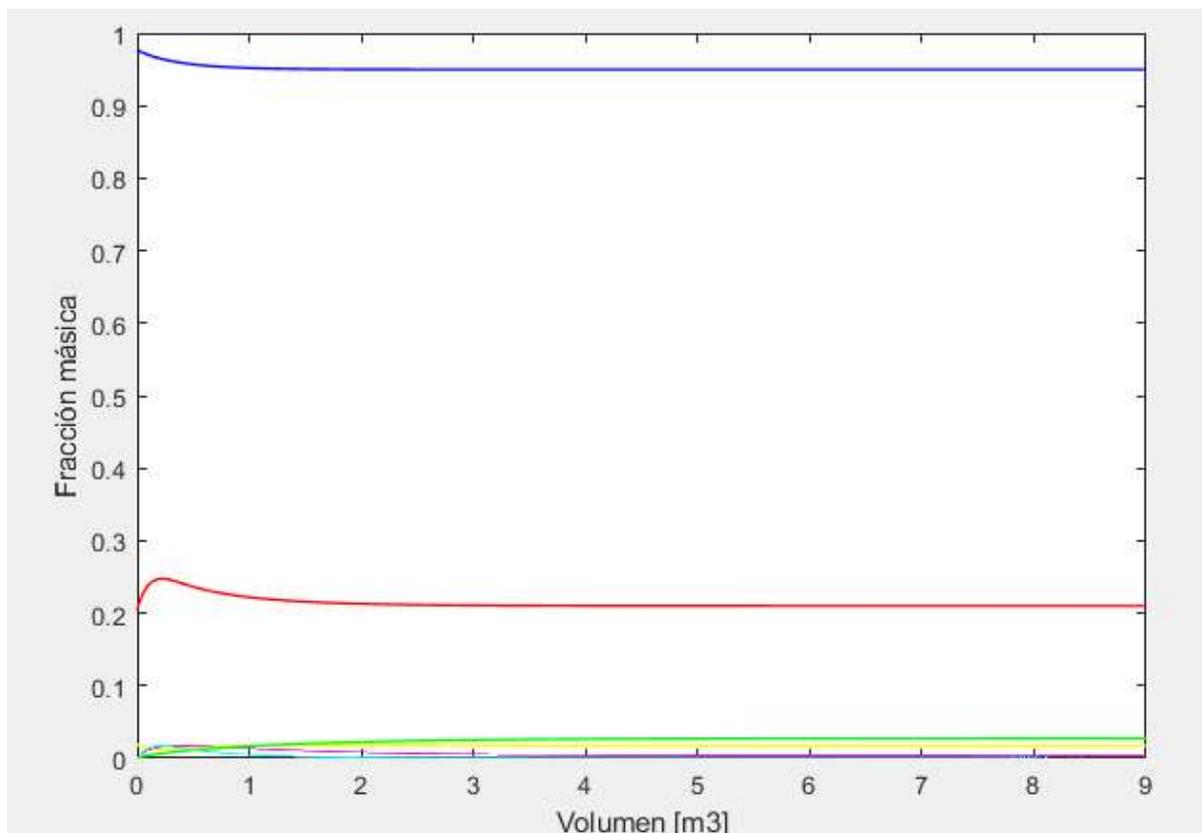


Figura 11. Evolución de los perfiles de concentración en el reactor sin aislante.

Como se observó en las figuras pasadas, es de suma importancia el hecho de aislar el reactor, de lo contrario la reacción no podría llevarse a cabo. Es por ello que la utilización de un buen aislante es imprescindible para el correcto funcionamiento del reactor.

**Referencia:**

- G= Caudal másico de agua/agua dulce
- L=Caudal másico de la fase aceite

### 3.2.7 Sistemas de control en la torre

Esta última subsección del reactor de hidrólisis propone describir brevemente si son necesarios lazos de control, cuáles y por qué. La torre se encuentra operando a altas presiones, lo cual representa un riesgo para los trabajadores de la planta según se ha mencionado en el capítulo pasado. Deben tomarse medidas que permitan minimizar el riesgo de explosión, con lo cual es imprescindible colocar al menos válvulas de alivio a lo largo de la torre, y un sistema de control de presión que permita parar el funcionamiento si las presiones por algún motivo superan un límite establecido.

Un segundo sistema de control vital es el control de temperatura. Es sumamente importante mantener la temperatura de operación dentro de la torre (“Zona 2”) cercana a los 250°C. Ante esto se propone incluir un lazo cerrado de control que mida la temperatura interna de la torre con una termocupla, y ante perturbaciones en esta variable inyectar una cierta cantidad de vapor sobre el centro de la torre que permita restablecer el valor deseado. Con esto se evita posibles enfriamientos dentro del reactor que producirían la baja de la conversión de diseño.

### 3.3 Diseño del reactor de glicerólisis

Ahora se pasará al diseño del segundo núcleo principal de la planta, el reactor de glicerólisis de TG. En el capítulo pasado se estableció que se utilizará una reacción con catálisis heterogénea debido a las múltiples ventajas que la misma ofrece. En primer lugar, permite trabajar de forma “eco amigable” debido a que no se utilizan sustancias que pueden resultar nocivas, se facilita ampliamente la separación de catalizador, los catalizadores son relativamente económicos, entre otras.

Anteriormente se mencionó que el MgO es un catalizador viable acorde a los resultados experimentales obtenidos por Corma et al <sup>[3.24]</sup>. El mismo permite lograr una selectividad excelente de MG en relación a los DG luego de un tiempo de reacción adecuado, lo cual reduce ampliamente los costos posteriores de separación (siendo que el emulsionante que se venderá será rico en MG).

Luego de una amplia búsqueda, se ha encontrado que un catalizador novedoso es el Glicerolato de Zinc, el cual se ha estado estudiando los últimos años para la transesterificación de alcoholes. Un avance importante fue específicamente el trabajo publicado en 2019 por Tonetto y Serafini <sup>[3.25]</sup>, realizado aquí en Argentina, Bahía Blanca. En el mismo se analiza el comportamiento del catalizador para la reacción de glicerólisis de TG. Sorprendentemente, se encuentra que los resultados de conversión y selectividad son sumamente similares a los hallados por Corma para el MgO.

Débora M. Reynoso et al <sup>[3.26]</sup> afirman que el Glicerolato de Zinc posee el potencial para convertirse en el nuevo catalizador limpio, innovador y amigable con el medio ambiente para la producción de biodiesel. Viendo los excelentes resultados que posee para la reacción que se estudia en este trabajo, esa afirmación puede extenderse hacia la producción de MG y DG. Por ello, se ha decidido cambiar al glicerolato de zinc como catalizador, con la finalidad de proponer en este trabajo un catalizador novedoso.

Esto claro trae consigo un inconveniente principal: la falta de datos experimentales. Tonetto y Serafini <sup>[3.25]</sup> <sup>[3.16]</sup> exponen en su estudio sólo los resultados para la reacción llevada a cabo con una relación 6:1 molar de glicerol a TG, a 240°C y con una carga de catalizador de 3% p/p. El sistema es sumamente complejo como se describe en el desarrollo del modelo cinético.

Cabe destacar que se debe tener especial atención a la presencia de agua en el sistema ya que para este tipo de catalizadores es su principal envenenador. Según Débora M. Reynoso et al <sup>[3.26]</sup> el catalizador presenta un ciclo de vida largo y exhibe buena tolerancia al agua hasta un 0.5% en peso obteniendo conversiones similares.

### 3.3.1 Modelo cinético

Con la relación 6:1 molar, a 240°C el sistema es a tiempo cero un sistema heterogéneo de dos fases líquidas, basándose en el valor de solubilidad hallada en “The Lipid Handbook” (2007) <sup>[3.27]</sup>. Al agregar el catalizador, al sistema se le suma una tercera fase sólida. Una vez en contacto, el glicerol comienza a transferirse hacia la fase oleosa, y luego los TG y el glicerol se transfieren juntos hacia el sólido donde finalmente ocurre la reacción.

Tonetto y Serafini <sup>[3.25]</sup> demuestran que la transferencia de masa entre fases no es un problema, ya que no depende de la velocidad de agitación, con lo cual se puede suponer que el glicerol se transfiere rápidamente. ¿Por qué el sistema se vuelve complejo? Bien, a medida que la reacción ocurre se van generando MG, los cuales solubilizan aún más al glicerol. Si bien la reacción ocurre en la superficie del catalizador sólido, la masa de la fase aceite va en crecimiento con el tiempo por el aumento de la solubilidad de MG, lo cual matemáticamente se vuelve complicado de expresar (más aún ante la falta de datos experimentales). En otras palabras, la distribución heterogénea que habría entre la fase glicerol y la fase aceite, es compleja. Los autores no hacen mención en ningún momento de esto, y además no se observa el comportamiento autocatalítico en los perfiles (como sí ocurre en la hidrólisis).

No existen trabajos que propongan modelos cinéticos para esta reacción y este catalizador; con lo cual lo que se procederá a hacer es proponer un posible modelo cinético y ajustar las constantes a los datos experimentales, para luego realizar el dimensionamiento del reactor en planta. Dada la complejidad matemática anteriormente explicada, se tomarán una serie de suposiciones haciendo que el modelo que se propone sea puramente fenomenológico; y no mecanístico.

- Se considera que desde el momento que las fases entran en contacto, el glicerol se solubiliza completamente en la fase aceite (Masa de fase reactiva constante)
- La resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido se considera despreciable, al igual que los problemas difusionales internos (este punto no es una suposición en sí, ya que los autores lo verificaron en su trabajo) [3.26].

Para que el primer punto sea factible, el exceso de glicerol no debe ser 6 a 1 molar; sino 4.8 a 1 molar de forma que en la realidad ambas fases se vuelvan completamente solubles desde el momento que entran en contacto. Es sumamente importante remarcar que se sigue usando exceso de glicerina (la reducción no implica que se vaya a utilizar condiciones de entrada estequiométricas). Como alternativa también podría aumentarse la temperatura hasta 250°C donde con un exceso 6 a 1 las fases son completamente solubles, pero para ello se necesitan datos experimentales a esta temperatura para ajustar.

Para el planteo del modelo cinético, lo primero que se probó fue un modelo sumamente sencillo, del tipo ley de la potencia elemental para el esquema de reacciones:

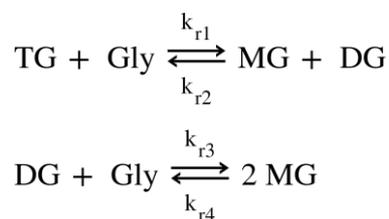


Figura 3.12. Sistema de reacciones de glicerólisis.

Los resultados no fueron para nada favorables, y no se considera relevante incluirlos en este trabajo. Debido a la forma de los perfiles se sospechó de la importancia de la adsorción en el mecanismo. Con esto en mente se propone un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) siendo la reacción en superficie la controlante de la velocidad. El mecanismo de reacción considerado para el caso es el siguiente:

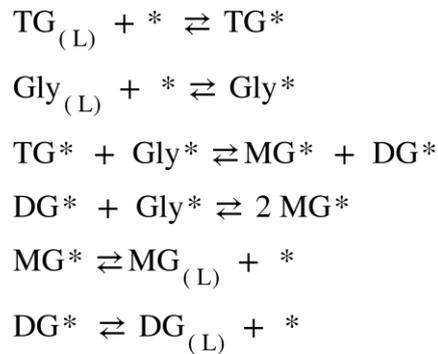


Figura 3.13. Mecanismo LH de reacción de glicerólisis.

Acorde a las isothermas de Langmuir, el equilibrio de la cantidad de adsorbida de cada componente puede expresarse según:

$$\theta_{\text{TG}} = K_{\text{adsTG}} \cdot C_{\text{TG(L)}} \cdot \theta_v$$

$$\theta_{\text{MG}} = K_{\text{adsMG}} \cdot C_{\text{MG(L)}} \cdot \theta_v$$

$$\theta_{\text{DG}} = K_{\text{adsDG}} \cdot C_{\text{DG(L)}} \cdot \theta_v$$

$$\theta_{\text{Gly}} = K_{\text{adsGly}} \cdot C_{\text{Gly(L)}} \cdot \theta_v$$

$$\text{Siendo } \theta_v = 1 - \theta_{\text{TG}} - \theta_{\text{MG}} - \theta_{\text{DG}} - \theta_{\text{Gly}}$$

$$\theta_v = \frac{1}{1 + K_{\text{adsTG}} \cdot C_{\text{TG(L)}} + K_{\text{adsMG}} \cdot C_{\text{MG(L)}} + K_{\text{adsDG}} \cdot C_{\text{DG(L)}} + K_{\text{adsGly}} \cdot C_{\text{Gly(L)}}$$

Donde " $\theta_v$ " es la fracción de sitios vacíos, y " $\theta_i$ " es la fracción de sitios ocupados por el componente "i".

Luego expresamos la velocidad de cada componente según:

$$r_{TG} = \left[ \frac{-k_{r1} \cdot x_{TG} \cdot x_{Gly} + k_{r2} \cdot x_{MG} \cdot x_{DG}}{1 + K_{adsGly} \cdot x_{Gly} + K_{adsTG} \cdot x_{TG} + K_{adsMG} \cdot x_{MG} + K_{adsDG} \cdot x_{DG}} \right]$$

$$r_{DG} = \left[ \frac{k_{r1} \cdot x_{TG} \cdot x_{Gly} - k_{r2} \cdot x_{MG} \cdot x_{DG} - k_{r3} \cdot x_{DG} \cdot x_{Gly} + k_{r4} \cdot (x_{MG})^2}{1 + K_{adsGly} \cdot x_{Gly} + K_{adsTG} \cdot x_{TG} + K_{adsMG} \cdot x_{MG} + K_{adsDG} \cdot x_{DG}} \right]$$

$$r_{MG} = \left[ \frac{k_{r1} \cdot x_{TG} \cdot x_{Gly} - k_{r2} \cdot x_{MG} \cdot x_{DG} + 2 \cdot k_{r3} \cdot x_{DG} \cdot x_{Gly} - 2 \cdot k_{r4} \cdot (x_{MG})^2}{1 + K_{adsGly} \cdot x_{Gly} + K_{adsTG} \cdot x_{TG} + K_{adsMG} \cdot x_{MG} + K_{adsDG} \cdot x_{DG}} \right]$$

$$r_{Gly} = \left[ \frac{-k_{r1} \cdot x_{TG} \cdot x_{Gly} + k_{r2} \cdot x_{MG} \cdot x_{DG} - k_{r3} \cdot x_{DG} \cdot x_{Gly} + k_{r4} \cdot (x_{MG})^2}{1 + K_{adsGly} \cdot x_{Gly} + K_{adsTG} \cdot x_{TG} + K_{adsMG} \cdot x_{MG} + K_{adsDG} \cdot x_{DG}} \right]$$

Los autores llevaron a cabo el experimento en un reactor tipo batch, es decir un reactor discontinuo. Para poder verificar la cinética es necesario proponer un balance de masa acorde a la situación. Para un batch el balance de masa se puede describir como:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{Entrada} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{Salida} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{Reacción} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{Acumulación} \end{array} \right]$$

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{Entrada} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{Salida} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{Reacción} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{Acumulación} \end{array} \right]$$

Expresando matemáticamente lo antes planteado:

$$0 = (-r_A)V + \frac{dN_A}{dt}$$

En este caso no existe un cambio de volumen en el reactor, por lo que el balance se puede formular de la siguiente forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A)$$

Los resultados expuestos se encuentran en fracciones másicas de cada componente (libre de glicerol). Llevando el sistema a las unidades correspondientes resultan:

$$\frac{dx_{MG}}{dt} = \left[ \frac{K_1 \cdot x_{TG} \cdot x_{Gly} - K_2 \cdot x_{MG} \cdot x_{DG} + 2 \cdot K_7 \cdot x_{DG} \cdot x_{Gly} - 2 \cdot K_8 \cdot (x_{MG})^2}{1 + K_3 \cdot x_{Gly} + K_4 \cdot x_{TG} + K_5 \cdot x_{MG} + K_6 \cdot x_{DG}} \right] \cdot Pm_{MG}$$

$$\frac{dx_{TG}}{dt} = \left[ \frac{-K_1 \cdot x_{TG} \cdot x_{Gly} + K_2 \cdot x_{MG} \cdot x_{DG}}{1 + K_3 \cdot x_{Gly} + K_4 \cdot x_{TG} + K_5 \cdot x_{MG} + K_6 \cdot x_{DG}} \right] \cdot Pm_{TG}$$

$$\frac{dx_{DG}}{dt} = \left[ \frac{K_1 \cdot x_{TG} \cdot x_{Gly} - K_2 \cdot x_{MG} \cdot x_{DG} - K_7 \cdot x_{DG} \cdot x_{Gly} + K_8 \cdot (x_{MG})^2}{1 + K_3 \cdot x_{Gly} + K_4 \cdot x_{TG} + K_5 \cdot x_{MG} + K_6 \cdot x_{DG}} \right] \cdot Pm_{DG}$$

$$\frac{dx_{Gly}}{dt} = \left[ \frac{-K_1 \cdot x_{TG} \cdot x_{Gly} + K_2 \cdot x_{MG} \cdot x_{DG} - K_7 \cdot x_{DG} \cdot x_{Gly} + K_8 \cdot (x_{MG})^2}{1 + K_3 \cdot x_{Gly} + K_4 \cdot x_{TG} + K_5 \cdot x_{MG} + K_6 \cdot x_{DG}} \right] \cdot Pm_{Gly}$$

Quedando así una expresión con 8 constantes a ajustar. Nótese que, así como están expresadas las ecuaciones, las constantes cinéticas no están por unidad de peso de catalizador. Dado que los autores no especifican en el trabajo las cantidades de cada reactivo, se supuso una base de cálculo arbitraria de 1 Kg como masa total (glicerina + TG). Las constantes se ajustan, y luego las constantes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_7$  y  $K_8$  son divididas por la carga de catalizador utilizada (3% p/p).

En principio se resolvió el sistema utilizando el método Runge-Kutta de cuarto orden, donde se fue ajustando manualmente las 8 constantes en simultáneo para obtener una buena aproximación a los datos.

Esta metodología se realizó debido a que se disponía el software MATLAB 2018 que permite realizar un ajuste de este tipo, pero es necesario proporcionarle valores semilla muy cercanos a los verdaderos.

Realizar el ajuste variando cada constante manualmente fue un arduo trabajo que llevó días hasta encontrar el conjunto de parámetros que mejor aproximaba a los datos. Finalmente se cargaron estos valores semilla en MATLAB 2018 para conseguir los coeficientes que permitan minimizar el error cuadrático. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

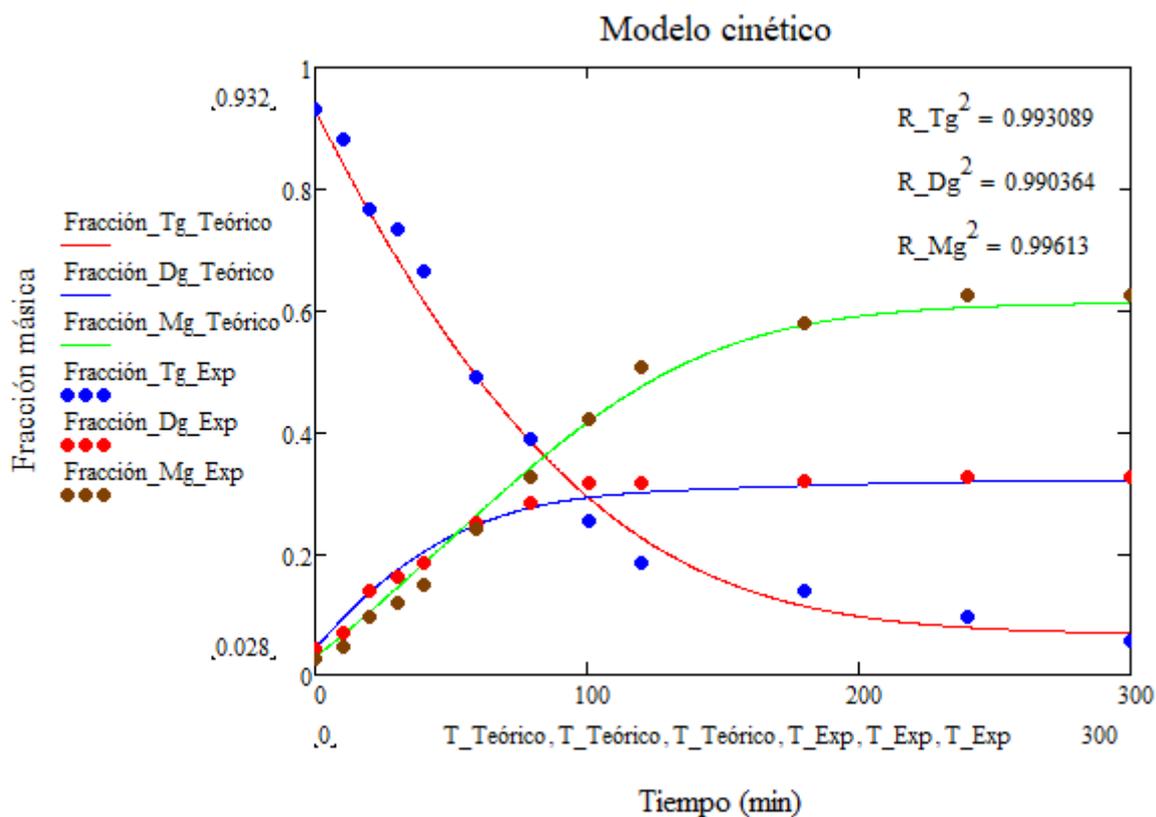


Figura 3.14. Modelo propuesto vs puntos experimentales.

En la siguiente tabla se resumen las constantes encontradas luego del ajuste final.

Tabla 3.12. Constantes ajustadas.

$K_1 \frac{Kg_T kmol}{Kg_T g Kg_{Gly} min}$	$K_2 \frac{Kg_T kmol}{Kg_{Mg} Kg_{Dg} min}$	$K_3 \frac{Kg_T}{Kg_{Gly}}$	$K_4 \frac{Kg_T}{Kg_{Tg}}$	$K_5 \frac{Kg_T}{Kg_{Mg}}$	$K_6 \frac{Kg_T}{Kg_{Dg}}$	$K_7 \frac{Kg_T kmol}{Kg_{Dg} Kg_{Gly} min}$	$K_8 \frac{Kg_T kmol}{Kg_{Mg}^2 min}$
0.090	0.014	5.0	100.448	30.0	70.315	0.10	0.040

Como se mencionó, el valor de las constantes luego se puso en función de la carga de catalizador, para pasar al dimensionamiento del reactor en planta.

### 3.3.2 Balances de masa para la glicerólisis

El Glicerolato de Zinc presenta algunas ventajas como catalizador heterogéneo, por ejemplo, dado su pequeño tamaño ( $26.7 \mu m$ ) el factor de efectividad catalítico es "1", permitiendo

trabajar bajo control cinético<sup>[3.25]</sup>. Sin embargo, esto también acarrea algunas complicaciones. Desde el punto de vista cualitativo conviene un reactor del tipo lecho fijo, donde la velocidad de reacción promedio es mayor. Luego de una búsqueda extensa, se ha encontrado que hoy en día no se comercializa este catalizador en otros tamaños. El inconveniente de trabajar con dimensiones pequeñas es el arrastre significativo de catalizador que ocurre si se implementa un reactor tipo lecho fijo.

Respecto a lo anterior se ha consultado con los profesionales a cargo de la cátedra “Ingeniería de las reacciones heterogéneas” de la Facultad de Ingeniería de Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina. Dentro de unos años es factible que, si este catalizador encuentra su aplicación industrialmente, se pueda realizar la peletización del mismo, pudiéndose utilizar el lecho fijo antes mencionado. En la actualidad versiones peletizadas no se han encontrado que estén en desarrollo. La alternativa conversada con los docentes anteriores es proponer un reactor del tipo “Slurry”.

Matemáticamente el diseño de los reactores es sumamente sencillo. Debido a la suposición tomada en el desarrollo del modelo fenomenológico, siendo que el factor de efectividad catalítico es “1” y debido a que la pastilla es tan pequeña la transferencia externa del catalizador también puede asumirse despreciable, entonces los balances de masa y energía son análogos a los de un reactor TAC homogéneo.

Para un TAC en estado estacionario:

$$\begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{Entrada} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{Salida} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{Reacción} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{Acumulación} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{Entrada} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{Salida} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{Reacción} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{Acumulación} \end{bmatrix}$$

En específico, por ejemplo, para los TG:

$$F_{total} \cdot x_{TGo} - F_{total} \cdot x_{TGs} + \left( r_{TG} \Big|_s \cdot Pm_{TG} \cdot W \cdot \rho_{SN} \Big|_s \cdot Vr \right) = 0$$

$$F_{total} [=] \frac{Kg}{h} \text{ (caudal másico)}$$

$$x_{TG} = \text{(fracción másica de TG)}$$

$$r_{TG} [=] \frac{Kmol_{TG}}{Kg_{SN} \cdot h \cdot Kg_{catalizador}}$$

$$W [=] Kg_{catalizador}$$

$$\rho_{SN} [=] \frac{Kg_{SN}}{m^3}$$

$$Pm_{TG} [=] \frac{Kg_{TG}}{Kmol_{TG}}$$

En la ecuación anterior, el subíndice “s” indica que la velocidad o la fracción másica son especializadas para las condiciones de salida del reactor. La velocidad de desaparición de cada componente ya ha sido expresada con anterioridad. Para el diseño en planta se ha decidido trabajar con una cantidad de catalizador del 10% p/p respecto al caudal másico de entrada, siendo que el mismo es barato acorde a las afirmaciones de los autores y además permite aumentar la velocidad de reacción, generando que se trabaje con un equipo más pequeño (o lo que es lo mismo, más barato).

El balance para el resto de componentes puede ser planteado de forma completamente análoga a la anterior, aunque no se considera relevante ocupar espacio en ello.

### 3.3.3 Balance de energía

Una gran limitación por la falta de datos experimentales es la obligatoriedad de trabajar de forma isotérmica a 240°C. Las constantes obtenidas por ajuste son a esa temperatura y sin más experiencias no es posible asumir nada del valor de las constantes. La reacción es en su conjunto endotérmica, con lo cual debe introducirse un fluido calefactor que permita mantener la temperatura constante.

De forma análoga a lo realizado para la hidrólisis, se ha deducido los valores de la entalpía para cada reacción a 240°C y presión atmosférica. Los resultados son:

$$\Delta H_{r1} = 8.10 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{r2} = 2.28 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{Total} = \Delta H_{r1} + \Delta H_{r2} = 3.09 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

El balance de energía para un reactor TAC isotérmico es:

$$F_{total} \cdot cP_{promedio} \cdot (T_{salida} - T_{entrada}) = \sum_{i=1}^n r_i \cdot V + U \cdot A \cdot (T_{camisa} - T_{salida}) - Q_{alrededores} + Work$$

~~$$F_{total} \cdot cP_{promedio} \cdot (T_{salida} - T_{entrada}) = \sum_{i=1}^n r_i \cdot V + U \cdot A \cdot (T_{camisa} - T_{salida}) - Q_{alrededores} + Work$$~~

El calor perdido a los alrededores se estimó de forma análoga a vista para el reactor de hidrólisis. Aquí no se realizó un ciclo iterativo para calcular el coeficiente pelicular exterior, sino que directamente se lo asumió aproximadamente igual que al reactor de hidrólisis ( $h=16 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ) por la similitud en la fuerza impulsora de transferencia de calor entre reactores. Además, dentro del reactor se sigue considerando que las paredes internas se encuentran a igual temperatura que el fluido siendo que el reactor está agitado mecánicamente, favoreciendo los fenómenos de transferencia.

El fluido calefactor será vapor vivo a  $250^\circ\text{C}$ , es decir, el mismo que se utilizaba en el reactor de hidrólisis. El cálculo del coeficiente global de transferencia de calor necesario se calculará más adelante.

### 3.3.4 Resolución del balance de masa

Los balances de masa por componente para una operación conforman un sistema de ecuaciones algebraicas a resolver. Las condiciones de entrada al reactor son:

- Fracción másica de Triglicérido: 0.644
- Fracción másica de Glicerol: 0.331
- Fracción másica de Agua: 0.005
- Fracción másica de Ácidos grasos: 0.013

Debido a que la cinética era compleja se probó un sistema de 1 reactor TAC, 2 TAS, 3 TAS, 4 TAS y 5 TAS, descubriendo que se precisa un menor volumen total de reactores cuantos más tanques agitados continuos se coloquen en serie hasta los 3 TAS. La diferencia para

mayor cantidad de tanques no es apreciable. Debido a que en cada reactor debe adicionarse un 10% de catalizador, también entra en juego este factor a la hora de considerar el número de tanques a instalar en planta. Si bien el catalizador no es costoso, debe tomarse una solución de compromiso.

La cantidad de catalizador a utilizar se encontró ponderando la producción que se obtendría en un tiempo determinado versus la cantidad en sí de catalizador a emplear, dando como resultado un 10% como mejor alternativa costo-beneficio. En la figura 3.15 se puede observar la producción de MG empleando diferentes cantidades de tanques agitados.

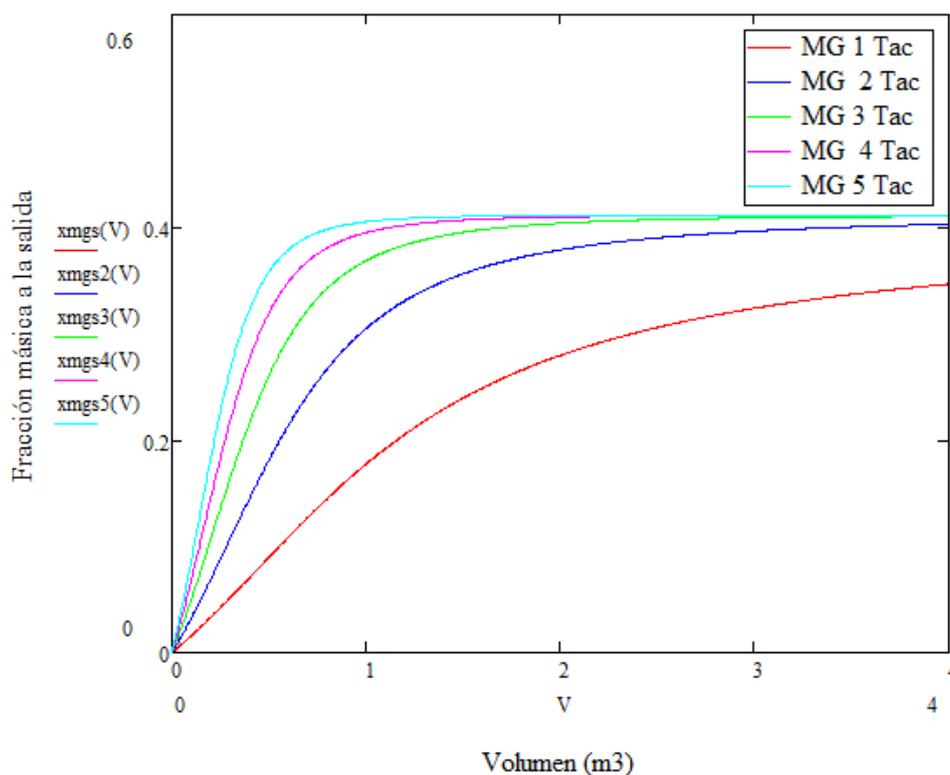


Figura 3.15. Fracción másica de monoglicéridos vs volumen del reactor para diferentes series TAS.

Por lo anterior se ha escogido una serie de 3 tanques de igual tamaño, ya que no hay una mejora muy marcada para mayor cantidad de tanques. Resolviendo los balances de masa considerando que en cada tanque la densidad de la mezcla varía, se llega al siguiente resultado para la salida final de la serie TAS.

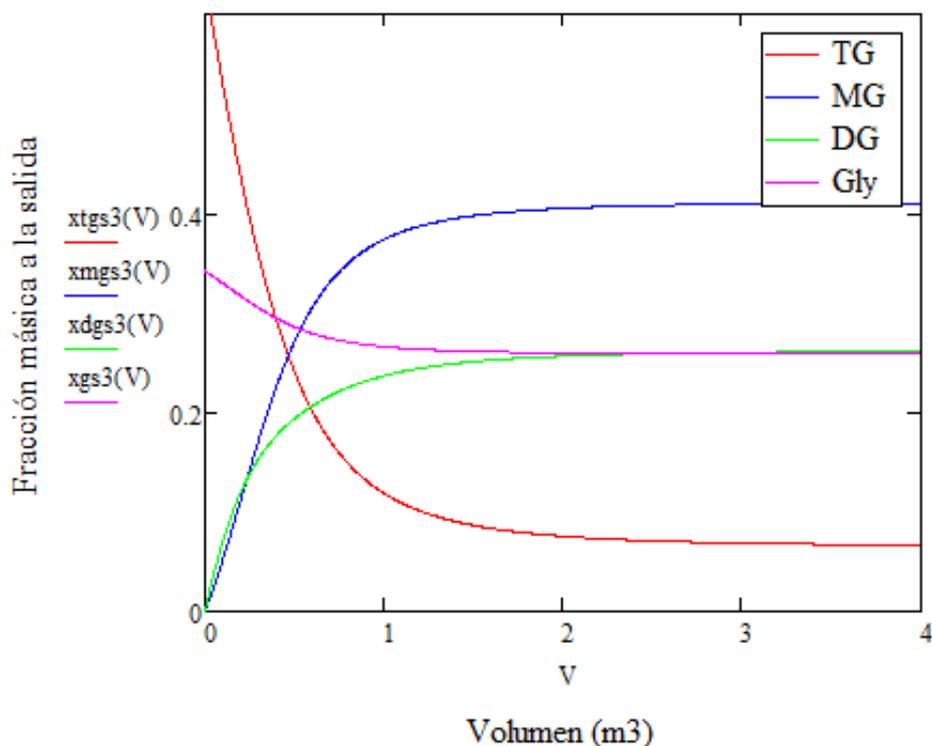


Figura 3.16. Resultados de los balances de masa isotérmicos a 240°C para la salida del tercer reactor Slurry, en función del volumen de cada reactor.

Las densidades en cada tanque fueron calculadas como el promedio pesado de las densidades de cada componente a 240°C por el simulador Unisim Design R460. Como se observa para volúmenes de tanques mayores a 2.5 m<sup>3</sup> no se aprecian avances de reacción mayores, siendo que además la conversión de TG en este punto es del 90%, lo cual se considera aceptable. La realidad es que en el futuro con el catalizador peletizado, y la posibilidad de un lecho fijo como una opción viable, la conversión podría mejorarse.

Debido a la serie de suposiciones que se realizaron un factor de seguridad de dimensionamiento del 10% se considera necesario, por ende, cada reactor “Slurry” quedaría de 2.75 m<sup>3</sup>. Arbitrariamente se ha seleccionado un diámetro de tanque de 1 m, quedando así una altura de 3.5 m de alto.

Para los cálculos siguientes será necesario definir un tipo y diámetro de rotor. Debido a que es necesario mantener sólidos en suspensión es conveniente generar patrones de flujos axiales y radiales. Por ello se ha decidido incluir en el reactor rotores del tipo turbina, y acorde al libro McCabe y Foust<sup>[3.28, 3.29]</sup> recomiendan un rango de tamaños (entre un 30 y un 50% del diámetro del tanque) para el cual en este trabajo se ha tomado el promedio (40% del diámetro del tanque).

Dossin et al (2006) <sup>[3.30]</sup> han publicado un trabajo en el cual se ha estudiado un sistema similar al que se describió aquí, utilizando MgO como catalizador. En la publicación también se detallan distintas correlaciones que han sido de mucha utilidad. La primera de ellas permite calcular el número de revoluciones mínimas necesarias para asegurar no solo la suspensión completa del catalizador, sino también el mezclado perfecto:

$$Nm > \left( 12 \cdot \frac{g}{D_{imp}} \right)^{0.5} \cdot \left( \frac{\rho_{wet} - \rho_{dry}}{\rho_{dry}} \right)^{0.5} \cdot \left( \frac{dp}{D_{imp}} \right)^{0.165} \cdot \varepsilon^{0.25} \cdot 60 [=] RPM$$

Donde “Nm” es el número de revoluciones mínimas, “D<sub>imp</sub>” es el diámetro del rotor, “ρ<sub>wet</sub>” es la densidad del catalizador completamente mojado, “ρ<sub>dry</sub>” es la densidad del catalizador seco, “dp” es el diámetro de pastillas de catalizador y “ε” es la fracción de sólidos en el reactor slurry (1-porosidad).

$$\varepsilon = \frac{W}{\rho_{dry} \cdot Vr}$$

Con “W” siendo la masa de catalizador en cada reactor y “Vr” siendo el volumen de cada reactor “Slurry”. El número de revoluciones mínimas da 76 RPM, lo cual es lógico considerando el tamaño de pastilla con la que se trata.

El análisis que continúa está hecho para el primer tanque, pero podría extenderse de forma análoga al resto. Acorde nuevamente a McCabe y Foust<sup>[3.28, 3.29]</sup> las turbinas deben trabajar como mínimo a 200 RPM, con lo cual esa será la velocidad de agitación seleccionada.

Si calculamos el número de Reynolds:

$$Re = \frac{N \cdot D_{imp}^2 \cdot \rho}{\mu} = 572670$$

Las propiedades se calcularon para las composiciones de salida del primer reactor. McPhee y Brown (1971) <sup>[3.31]</sup> han estudiado el consumo energético en un reactor slurry sólido-líquido, encontrando que para regímenes turbulentos el Número de potencia (Np) se vuelve constante. La relación viene dada por:

$$Np = 3.88 \cdot \left( \frac{D_t}{D_{ref}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Donde “Dt” es el diámetro del tanque y “D<sub>red</sub>” es el diámetro de referencia (1 ft según los autores). En este caso el número de potencia es igual a 4.65. Para las correlaciones que siguen se debe redefinir el Reynolds (Dossin et al) <sup>[3.30]</sup> según:

$$Re' = \frac{\rho^3 \cdot dp^4 \cdot Np \cdot D_{imp}^5 \cdot N^3}{\mu^3 \cdot Vr}$$

Con “N” siendo las revoluciones por segundo del rotor. Todo lo anterior tiene la finalidad de poder calcular el coeficiente de transferencia de masa sólido-líquido para corroborar que efectivamente la resistencia a la transferencia de masa externa es despreciable.

(Dossin et al) <sup>[3.30]</sup> incluyen en su trabajo una correlación que permite estimar el número de Sherwood:

$$Sh = 2 + 0.4 \cdot Re'^{0.25} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}$$

El área interfacial de las pastillas de catalizador es:

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon}{dp}$$

Según se encuentra definido por Ramachandra (1983) <sup>[3.32]</sup>. Los resultados finales son:

$$kl = 0.00674 \frac{m}{s}$$

$$a = 74361 \frac{m^2}{m^3}$$

$$kl \cdot a = 502 \frac{1}{s}$$

Con la finalidad de asegurar que la transferencia de masa externa es despreciable se procede a comparar las resistencias de transferencia de masa S-L y cinética.

$$R_{\text{Transferencia de masa}} = \frac{1}{kl.a.\rho} \left[ \frac{m^3}{Kg.h} \right]$$

$$R_{\text{Cinética}} = \frac{1}{\eta_c.(r_1).(\varepsilon)} \left[ \frac{m^3}{Kg.h} \right]$$

Los cálculos se han hecho teniendo en cuenta la velocidad de los TG. Basta con decir que la resistencia cinética es 8 órdenes de magnitud mayor que la resistencia a la transferencia S-L.

### 3.3.5 Estimación del coeficiente global de transferencia de calor

En los balances de energía se ha introducido el término del calor que se agrega al sistema, pero no se ha aclarado cómo se ha estimado. Lo primero que se ha considerado es que el fluido calefactor en vapor vivo (siendo que ya se utiliza en otra parte de la planta, es mejor aprovechar la caldera. No es un equipo barato, así que lo mejor es sacarle provecho).

La segunda cuestión fue decidir entre una camisa térmica o un serpentín por dentro del reactor. Dado que el serpentín suele tener mejor relación área de transferencia / volumen, se lo ha seleccionado rápidamente. Luego, se han analizado las posibles resistencias a la transferencia de calor. Dado que el fluido que circula por el serpentín está condensando, se sabe que los coeficientes peliculares son muy altos (por ende, su resistencia despreciable).

Usualmente la resistencia del serpentín también suele despreciarse, así que al fin y al cabo el coeficiente de transferencia global de transferencia será aproximadamente igual al coeficiente pelicular de transferencia del líquido en cada reactor.

Se han buscado en bibliografía correlaciones y afortunadamente los tanques agitados han sido ampliamente estudiados. Chilton et al (1944)<sup>[3.33]</sup> proponen para tanques agitados con serpentín:

$$\frac{h.kf}{Dt} = 0.87 \cdot \left( D_{imp}^2 \cdot \frac{N \cdot \rho}{\mu} \right)^{0.62} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}$$

$$Pr = \frac{cp \cdot \mu}{\rho}$$

Con “kf” siendo la conductividad térmica del fluido y “h” el coeficiente pelicular de transferencia de calor. Nuevamente todas las propiedades han sido estimadas a las condiciones de salida del reactor.

Finalmente:

$$U = h_L = 1093 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

El valor calculado es para el primer reactor, pero dado que no hay variaciones significativas en los coeficientes de los otros dos reactores, se consideran aproximadamente iguales al primero.

### 3.3.6 Estimación de la potencia consumida

Para finalizar el reactor de glicerólisis se estimará la potencia que consume cada uno de los reactores. Para ello:

$$Pot = Np \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D_{imp}^5 [=] W$$

Realizando los cálculos se llega a que cada reactor consume 1500 W (o lo que es lo mismo, 2 caballos de fuerza).

### 3.3.7 Resolución del balance de energía

Debido a la naturaleza endotérmica de las reacciones, el balance de energía permite obtener el área del serpentín interno necesaria tal que permita mantener la temperatura constante en el tanque (240°C). Para este primer cálculo se consideró que la entrada de triglicéridos se encontraba ya precalentada a 240°C.

Resolviendo para cada tanque se llega a los resultados de la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Área de intercambio en los tanques.

$A_{T1} (m^2)$	$A_{T2} (m^2)$	$A_{T3} (m^2)$
1.93	0.48	0.09

Es importante observar que los resultados obtenidos son coherentes, siendo que la velocidad de reacción es mayor en el primer tanque respecto al segundo y al tercero; lo que genera que la reacción absorba más calor, y por ende necesitando una mayor área de intercambio.

Para el dimensionamiento final es necesario establecer las dimensiones que se desean del serpentín. Por las altas presiones que se deben manejar, el serpentín debe ser un tubo (es decir, no debe presentar costuras que impliquen fragilidad mecánica).

Además, se sabe que el vapor posee como velocidad recomendada un máximo de 30 m/s. El  $\Delta H_{\text{vap}}$  es 1640.1 KJ/Kg. Sabiendo además las pérdidas de calor utilizando 3 cm del mismo aislante que para el reactor de hidrólisis, equivalen a 1851.3 W en cada reactor y teniendo en cuenta el calor que absorbe la reacción y el trabajo del agitador, se llega a la cantidad de calor que debe de entregarse a la torre. El criterio para determinar el espesor de aislante en este caso fue el de disminuir las pérdidas a un 10% del caso sin aislante.

Tabla 3.14. Dimensionamiento de los serpentines.

	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3
Calor a entregar (W)	50893.2	12989.6	2711.7
Caudal de vapor necesario (Kg/h)	111.8	28.5	6.0
Caudal de vapor necesario (m <sup>3</sup> /h)	4.404	1.122	0.234
Diámetro de serpentín mínimo (m)	0.0072	0.0036	0.0016
Diámetro de serpentín mínimo (in)	0.28	0.14	0.065
Serpentín a utilizar	1/2' BGW 16	1/2' BGW 16	1/4' BGW 16
Longitud del tubo (m)	66	17	10

La selección de los serpentines fue arbitraria, habiendo previamente verificado que el espesor de los tubos sean mayor a los necesarios, acorde al cálculo provisto por las código ASME<sup>[3.20]</sup>. Puede resultar llamativa la longitud de los serpentines, principalmente el del primero. Debe tenerse en cuenta que el tubo puede enroscarse en el tanque logrando satisfactoriamente el área necesaria.

Para finalizar se optó por la alternativa de ingresar al reactor la corriente de TG a 100°C en lugar de ya precalentada a 240°C y se comparó los resultados. Se obtuvo un área de intercambio para el primer reactor de 9.64 m<sup>2</sup> y como consecuencia una longitud excesiva. Por ello se planteará la posibilidad de precalentar la corriente con un intercambiador de calor y luego se comparará los resultados.

### 3.5 Posibles mejoras a realizar

Para finalizar este capítulo, se procederá a mencionar algunas mejoras posibles que pueden realizarse a los sistemas antes planteados.

#### ***Reactor de hidrólisis:***

1. Agregar la transferencia de masa de AG al sistema de ecuaciones diferenciales.
2. Incluir variación en los caudales máxicos totales (esta opción en particular puede resultar compleja matemáticamente).
3. Como se han realizado los cálculos termodinámicos, es posible obtener un valor estimativo de las constantes de equilibrio para las tres reacciones (y no considerarlas iguales).
4. Plantear un balance de energía riguroso (uno para cada fase).

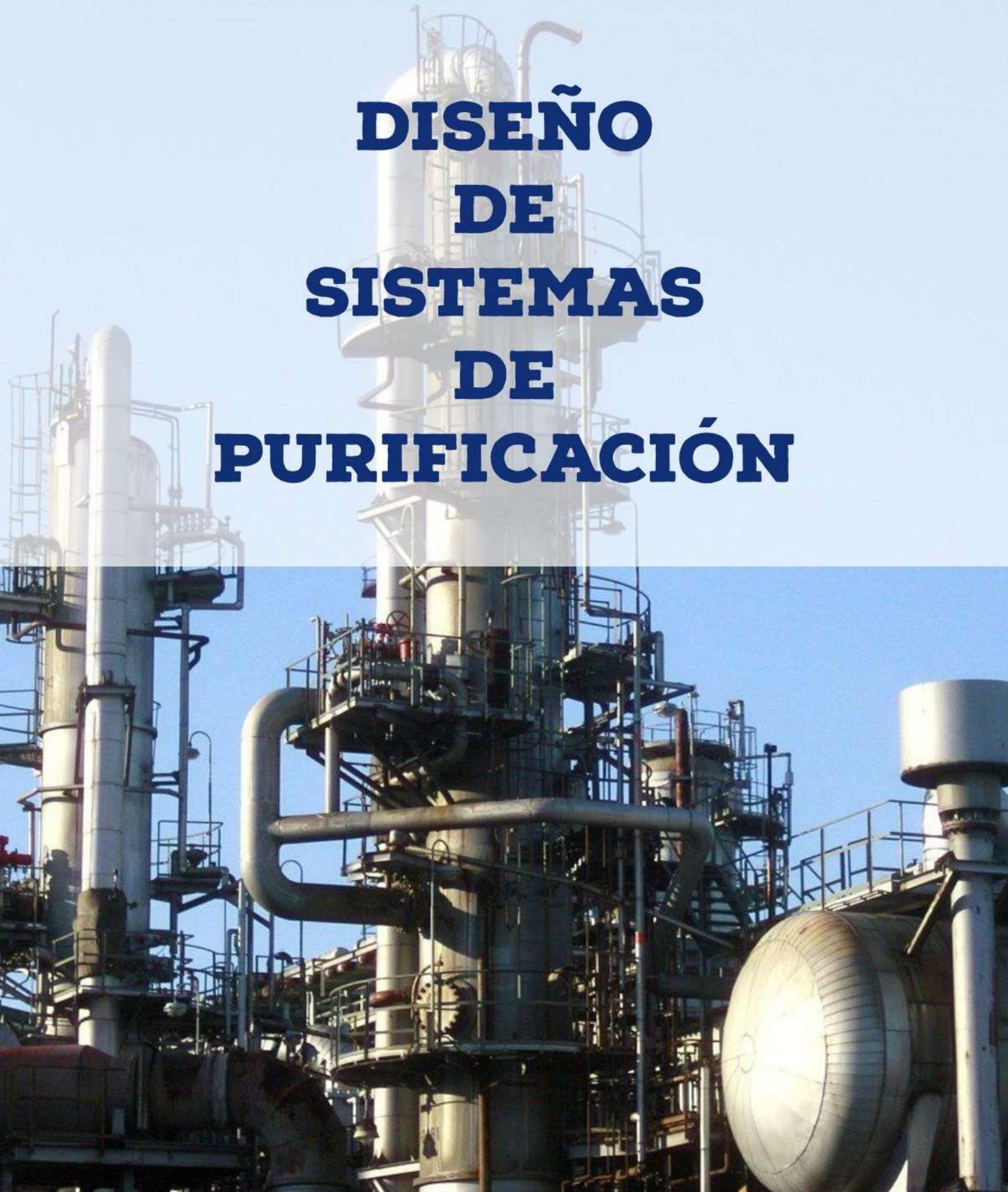
#### ***Reactor de glicerólisis:***

1. Realizar el diseño de un reactor de lecho fijo, mediante la peletización del catalizador heterogéneo.
2. De ser posible, poder llevar a cabo a nivel laboratorio un estudio de la reacción a otra temperatura, de forma de conseguir una dependencia estimativa de las constantes cinéticas con la temperatura.

Plantear un modelo más riguroso para el ajuste de datos experimentales, es decir que las fases no sean solubles desde el comienzo de la reacción (esta opción se comenta, aunque es bastante complejo a nivel matemático).

# **CAPÍTULO 4**

## **DISEÑO DE SISTEMAS DE PURIFICACIÓN**



## Objetivos

A lo largo del presente capítulo se profundizará sobre las etapas necesarias para purificar los productos obtenidos de la hidrólisis y glicerólisis; de forma de alcanzar las especificaciones necesarias para los productos que luego saldrán al mercado.

En resumen, se buscará:

- Definir el número y secuencia de operaciones de separación a llevar a cabo.
- Diseñar/seleccionar los equipos críticos (ya sea basados en **modelos ideales**, de **información bibliográfica o catálogos de fabricantes**).

La oleoquímica es una rama que en la industria viene siendo estudiada desde hace varios años. Por ello actualmente se poseen diversos criterios que se denominan “heurísticos”, que facilitan ligeramente la tarea del diseñador. El criterio más relevante para este capítulo se basa en que la destilación es la forma más recomendable para una primera separación de componentes. Por supuesto, los cálculos de la torre / tren de torres quedan aún en discusión, siendo que existen múltiples alternativas.

Otra operación a utilizar es la cristalización. Este fenómeno es sumamente complejo, pudiéndose llevar a cabo en presencia de un solvente externo o “en seco”. Sea cual sea el caso, la realidad es que no se encuentra disponible mucha información al respecto en bibliografía, llegando inclusive a calificar de “una forma de arte” al proceso <sup>[4.19]</sup>. La cristalización consta de sub-etapas que dificultan el análisis: la nucleación y el crecimiento del cristal. Para estimar las propiedades de las corrientes y simular los equipos, se utilizó como paquete termodinámico NRTL para la fase líquida y SRK para la fase vapor en el caso que las mezclas fuesen de compuestos polares y no polares. De ser mezclas solamente apolares, el modelo termodinámico utilizado fue el de Braun K-10 (Acorde a las recomendaciones de Carlson).

## Recomendaciones de Eric Carlson

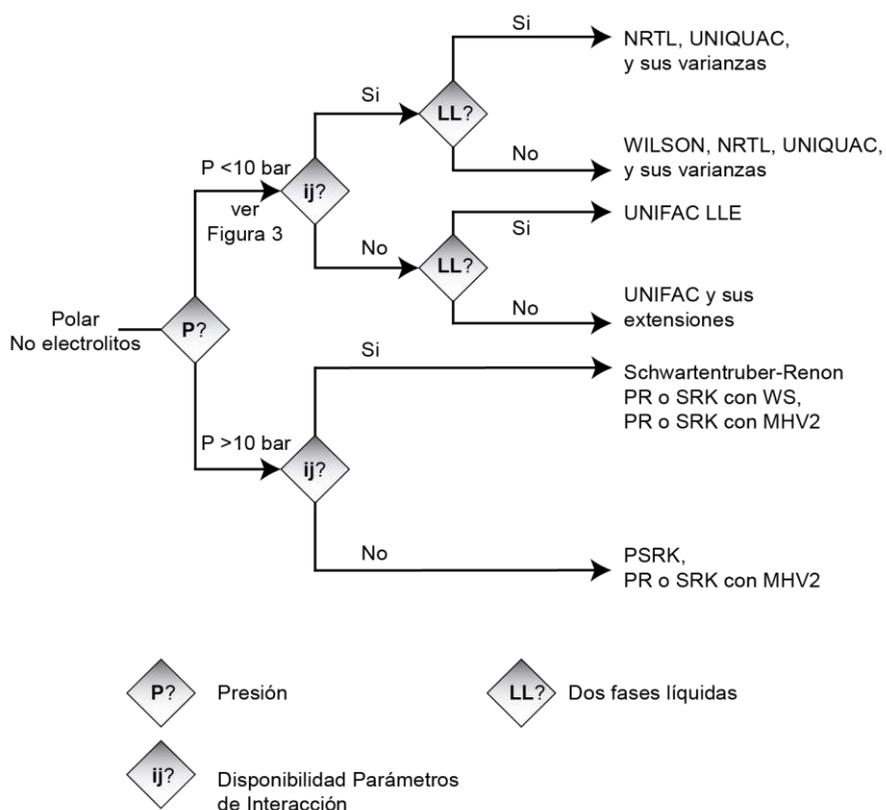
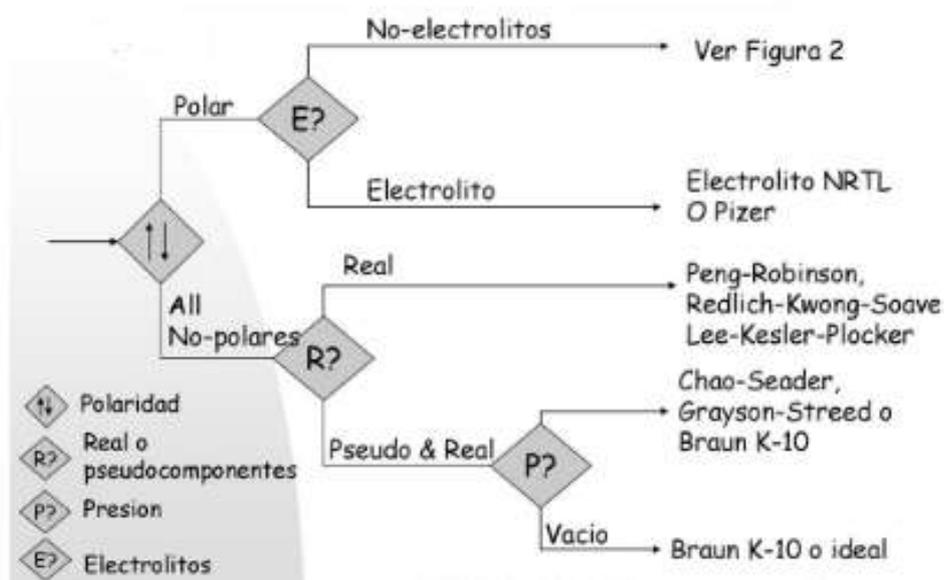


Figura 4.1. Recomendaciones de Eric Carlson.

## 4.1 Purificación de ácidos grasos

Usualmente en la industria luego de producir un compuesto determinado es necesario realizar un tratamiento específico para purificarlo. Esto se debe a que en general no se cumplen con los estándares de calidad que el mercado requiere con solo un proceso de reacción. Es por ello que la selección de un sistema de purificación es una etapa clave en el diseño de una planta química. Un mal diseño puede repercutir en que las etapas de separación representen una parte ridículamente elevada de los costos de la planta.

Como es el caso, los AG provenientes del reactor de hidrólisis no cumplen con las especificaciones del mercado propuestas, por lo que se han estudiado diversas estrategias de purificación para estos compuestos. En una primera instancia, se busca separar la mayor cantidad de agua posible que ha quedado luego del reactor.

Esto se debe a que, en la mezcla obtenida, el agua es el compuesto más volátil. Si se introduce en la torre de destilación, saldrá por el tope con el ácido palmítico. Esta opción fue simulada con Unisim Design R460, pero para lograr la pureza del 95% que se desea parte del agua debe ser eliminada ya sea antes o después de la destilación. Varias alternativas se discutieron, se simularon y se analizaron, como se presenta a continuación.

### 4.1.1 Separación del agua mediante destilación Flash

En esta primera etapa se requiere eliminar la mayor parte del agua que se encuentra solubilizada con los AG. Para realizar esta tarea se propone un destilador Flash como el método más económico posible. Esta destilación es viable ya que existe una diferencia muy grande entre los puntos de ebullición de los AG y el agua (volatilidad relativa). Siendo que del reactor la mezcla sale a una temperatura de 250°C y 50 bar, se decidió aprovechar esto de forma de generar una separación importante con un equipo económico, logrando a su vez como resultado la menor cantidad de pérdida de AG.

La tabla 4.1 presenta las características de la corriente de proceso.

Tabla 4.1. Características de la corriente de proceso.

Temperatura	Presión	Caudal de agua	Caudal de AG	Caudal Triglicérido + Glicerol
250 °C	50 bar	70.72 Kg/h	2000.74 Kg/h	2.31 Kg/h

Cuya composición es la siguiente:

Tabla 4.2. Composición másica.

Agua	Ácido Mirístico	Ácido esteárico	Ácido oleico	Ácido palmítico	Ácido linoleico	TG	Glicerol
0.0341	0.0080	0.1872	0.448	0.2820	0.038	0.001	$1.24 \cdot 10^{-4}$

Para la separación del agua se pensaron una serie de alternativas propuestas a continuación:

- Opción 1:** La corriente que sale del reactor pasa por una/s válvula/s reductora/s de presión hasta presión atmosférica. La temperatura es calculada automáticamente por el simulador luego de la expansión (223.8°C). Esto se debe a que se busca operar con un separador flash sumamente económico. Al no poseer partes móviles ni estar sometido a presión, el gasto es mínimo. No obstante, las pérdidas de AG por tope no son aceptables.

De los resultados de la *Opción 1* se ha decidido realizar un “Case Studies” en función de la temperatura de entrada al flash. Disminuyendo la misma se espera que la pérdida de AG disminuya. Los resultados se observan en la Figura 4.2. La presión de entrada al flash se ha dejado fija y es la presión atmosférica por la economía que esto supone.

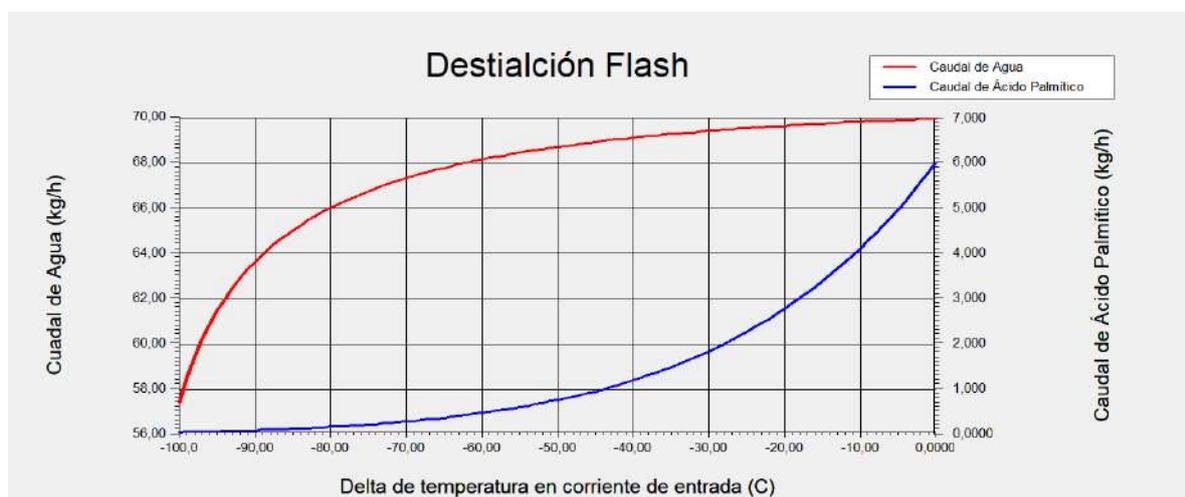


Figura 4.2. Estudio de la influencia de la temperatura sobre la corriente de salida del separador flash.

En el gráfico se observa solo el comportamiento del ácido palmítico por simplicidad, pero debe quedar en claro que el resto de AG en la mezcla sigue el mismo comportamiento.

Se puede visualizar como es recomendable reducir la temperatura del corriente previo al ingreso de la separación, de forma de reducir la pérdida de AG. De lo anterior también se concluye que es necesario bajar mucho la temperatura para evitar grandes pérdidas de ácidos y por consiguiente no es factible eliminar toda el agua a estas temperaturas.

- **Opción 2:** En vista de lo anterior se ha considerado colocar un segundo separador flash en la salida de fondo para eliminar el agua remanente. Es claro que para volver a generar una separación debe incrementarse la temperatura o disminuir la presión de la corriente. De por si las torres de destilación poseen un consumo energético importante, con lo cual la opción de incrementar el consumo energético para calentar no parece atractiva y por eso no fue considerada. Trabajar con un flash a vacío puede ser factible, según la presión necesaria para la separación.

En la Figura 4.3, se observa como una pérdida de carga en la corriente de entrada al segundo flash afecta al sistema fijando previamente una caída de temperatura de  $-80^{\circ}\text{C}$  en el primer flash para evitar grandes pérdidas de palmítico.



Figura 4.3. Pérdida de agua y ácido palmítico en función de la caída de presión generada en la corriente de entrada.

El comportamiento se observa como cuasi-lineal para el agua, mientras que para el ácido palmítico presenta un claro comportamiento asintótico. Para lograr una separación aceptable se requeriría generar un vacío tal que permita trabajar a no menos 40 kPa. Para ello se requieren equipos tales como bombas de vacío, o eyectores de vapor, los cuales incrementan la inversión de capital necesaria. Por ende, se concluye que no resulta recomendable la utilización de un segundo separador flash al vacío.

En base a lo concluido anteriormente, se propone una tercera alternativa:

- **Opción 3:** Introducir la corriente de salida del reactor de hidrólisis a un primer separador flash luego de una descompresión (de 50 bar a 1.5 bar), separando gran parte del agua (y con ello AG). Luego disminuir la temperatura de la fase vapor, logrando separar el agua lo más pura posible en un segundo Flash, y recuperando el producto de interés. Con las corrientes “purificadas” de agua luego se realiza una destilación al vacío.

Si bien puede resultar complejo de entender en palabras, en la Figura 4.4 se presenta un esquema para solucionar esta dificultad.

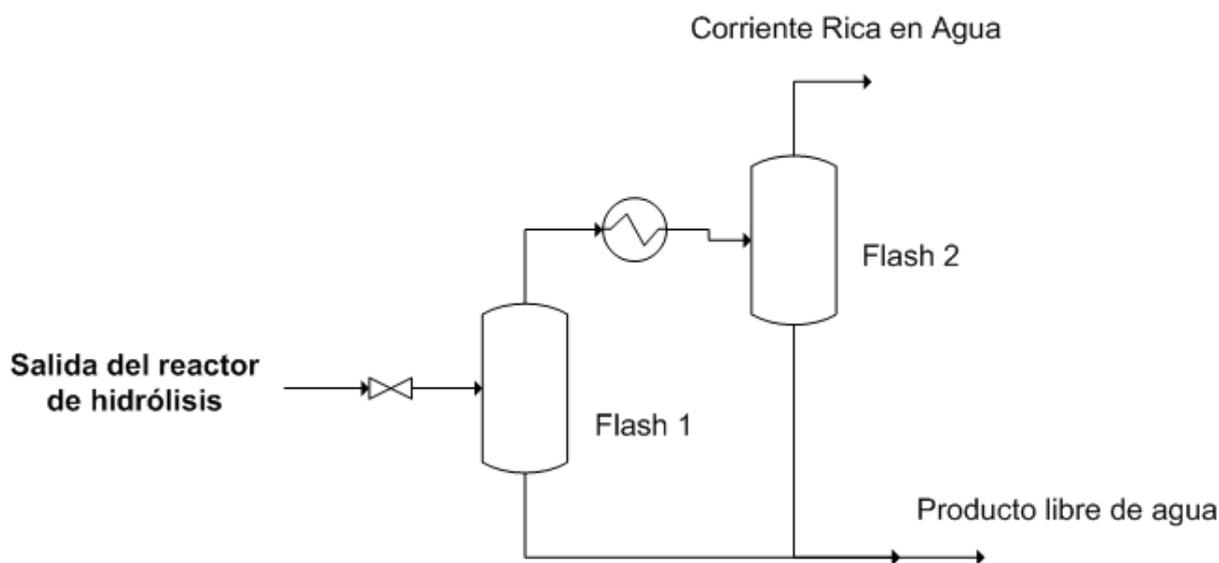


Figura 4.4. Esquema opción 3

El lector puede preguntarse por qué no se aprovecha el vacío de la torre para separar el agua. Esto es debido a que la idea es disminuir la mayor cantidad posible de agua que circula en la torre por los problemas que esto acarrea al trabajar a vacío. A continuación, se muestra cómo opera el segundo flash propuesto.



Figura 4.5. Pérdida de ácido palmítico y agua en el tope del segundo flash.

La Figura 4.5 representa la pérdida de ácido palmítico y agua en el segundo separador Flash por tope. De lo anterior se concluye que se recomienda disminuir la temperatura de la corriente en 80°C antes de la segunda separación.

Para finalizar, en la tabla 4.3 se detallan las corrientes resultantes luego de esta serie de separadores flash.

Tabla 4.3. Características de la corriente de proceso.

Corriente	Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Caudal de agua (Kg/h)	Caudal de AG (Kg/h)	Caudal Triglicérido + Glicerol (Kg/h)
<b>Entrada al Flash 1</b>	223.8	150	70.72	2000.74	2.31
<b>Corriente rica en agua</b>	143.8	1.5 bar	69.95	0.35	0.29
<b>Producto libre de agua</b>	223.2	1.5	0.77	2000.38	2.02

Las composiciones de la corriente que alimenta la torre de destilación es la siguiente

Tabla 4.4: Composición másica de la corriente.

Agua	Ácido Mirístico	Ácido esteárico	Ácido oleico	Ácido palmítico	Ácido linoleico	TG	Glicerol
0.00038	0.0082	0.1938	0.4645	0.2918	0.0402	$9.42 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$

Esta corriente será la alimentación a la torre de destilación.

En las figuras 4.6 y 4.7 se muestran las dimensiones y características constructivas calculadas por la herramienta vessel sizing del simulador Unisim Design R460.

Equipo de destilación Flash N°1	
<b>DATOS GENERALES</b>	
DENOMINACIÓN EQUIPO	Destilador Flash
FUNCIÓN	Eliminar agua de la corriente de ácidos grasos
<b>DATOS DE OPERACIÓN</b>	
PRINCIPALES FLUIDOS	Ácidos grasos-Agua
TEMPERATURA DE OPERACIÓN [°C]	223.8
PRESIÓN DE OPERACIÓN [atm]	1.5
<b>DATOS DE DISEÑO</b>	
VOLUMEN TANQUE [m <sup>3</sup> ]	0.42
DIÁMETRO INTERIOR [m]	0.46
ALTURA TOTAL[m]	2.5
POSICIONAMIENTO	Vertical
ESPESOR CILINDRO [mm]	6.35
TEMPERATURA DE DISEÑO [°C]	223.8
PRESIÓN DE DISEÑO [atm]	1.5
MATERIAL CONSTRUCCIÓN	Acero Inoxidable SS 316
DENSIDAD MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN [kg/m <sup>3</sup> ]	8027
NORMA DE DISEÑO	Código ASME

Figura 4.6. Características generales del primer Flash.

Equipo de destilación Flash N°2	
<b>DATOS GENERALES</b>	
DENOMINACIÓN EQUIPO	Destilador Flash
FUNCIÓN	Eliminar agua y recuperar parte del palmítico
<b>DATOS DE OPERACIÓN</b>	
PRINCIPALES FLUIDOS	Ácidos grasos-Agua
TEMPERATURA DE OPERACIÓN [°C]	143.8
PRESIÓN DE OPERACIÓN [atm]	1.5
<b>DATOS DE DISEÑO</b>	
VOLUMEN TANQUE [m <sup>3</sup> ]	0.27
DIÁMETRO INTERIOR [m]	0.46
ALTURA TOTAL[m]	1.6
POSICIONAMIENTO	Vertical
ESPESOR CILINDRO [mm]	6.35
TEMPERATURA DE DISEÑO [°C]	143.8
PRESIÓN DE DISEÑO [atm]	1.5
MATERIAL CONSTRUCCIÓN	Acero Inoxidable SS 316
DENSIDAD MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN [kg/m <sup>3</sup> ]	8027
NORMA DE DISEÑO	Código ASME

Figura 4.7. Características generales del segundo Flash.

## 4.1.2 Separación del Ácido Palmítico

Como se mencionó anteriormente, se requiere producir Ácido Palmítico de alta pureza, es decir, mínimamente al 95% en peso. Esto es factible si se realiza un proceso de destilación sobre la mezcla inicial.

El principio básico de separación por destilación es la utilización de calor como agente separador de compuestos. Para ello los puntos de ebullición de los compuestos a destilar deben diferir considerablemente. Esta diferencia (volatilidad relativa) se incrementa a medida que se trabaja a menores presiones.

El punto de ebullición del ácido palmítico es de 351°C a presión atmosférica, mientras que para el ácido esteárico tiene un valor de 361 °C y para el ácido oleico de 360°C. Como se puede observar existe una leve diferencia entre los puntos de ebullición del ácido palmítico y los demás. Aunque teóricamente sería factible separar todos los compuestos por medio de una destilación, esta última resultaría impráctica por las dimensiones del equipo a utilizar si se decide operar a presión atmosférica.

En la industria generalmente se separan los AG que difieren en el número de átomos de carbono por destilación. Para aquellos que coinciden en la longitud de la cadena carbonada, pero poseen dobles o triples enlaces, la cristalización es efectiva debido a la diferencia entre los puntos de fusión.

Según A. Zarli <sup>[4.1]</sup> la destilación de AG se realiza bajo alto vacío y a la menor temperatura posible. La baja presión se debe a aumentar la volatilidad relativa, mientras las bajas temperaturas se deben a que estos compuestos sufren degradación térmica si se los expone por altos periodos de tiempo a temperaturas elevadas. Es por ello que se recomiendan equipos con un bajo tiempo de residencia.

H. Stage<sup>[4.2]</sup> brinda un criterio para decidir el máximo tiempo de residencia dentro de la torre según a la temperatura de operación de la misma (Tabla 4.5)

Tabla 4.5: Parámetros para la elección del tiempo de residencia.

Índice de lodo	Temperatura de operación (°C)		
<60  60-140  >140	245	250	260
	235	240	245
	225	230	235
<b>Tiempo de residencia (min)</b>	40	20	10

Además, H. Stage<sup>[4.2]</sup> informa que los AG provenientes del sebo vacuno poseen un índice de yodo medio de 50, por lo que para evitar problemas de desintegración se evitará operar a temperaturas mayores a 245°C y así garantizar poder trabajar con tiempos de residencia de hasta 40 minutos sin degradación térmica apreciable de los productos.

A. Zarli<sup>[4.1]</sup>, recomienda utilizar torres empacadas para evitar grandes caídas de presión dentro del equipo, siendo los empaques ordenados los preferidos. Además, informa que una caída de 2-5 mbar por metro de torre es lo típico para este tipo de relleno. Asimismo A. Montoya<sup>[4.3]</sup> menciona en su trabajo que las torres con relleno estructurado se caracterizan por tener bajos tiempos de residencia.

### 4.1.2.1 Destilación por método corto

La simulación por un método corto tiene la ventaja de ser un método simple y rápido que sirve para obtener los valores semilla para una simulación más rigurosa. Además es útil para definir las características más generales del proceso, tales como la presión de operación tanto del reboiler como del condensador y estimar el reflujo mínimo del proceso.

Antes de comenzar a simular es necesario tener en cuenta el criterio propuesto por H. Stage<sup>[4.2]</sup> para verificar que no existan problemas de degradación térmica de componentes. La mayor temperatura dentro de este equipo se encontrará en el reboiler, por lo que se

utilizará este parámetro para realizar este análisis. Cabe destacar que toda la torre no se encontrará a la temperatura del reboiler sino que a medida que se sube por la torre la temperatura disminuye hasta alcanzar la temperatura del condensador. No obstante, se decidió utilizar la temperatura del reboiler como un criterio conservador a fin de evitar problemas de desintegración de los compuestos. La figura 4.8 muestra los resultados obtenidos luego de realizar un estudio sobre la torre.

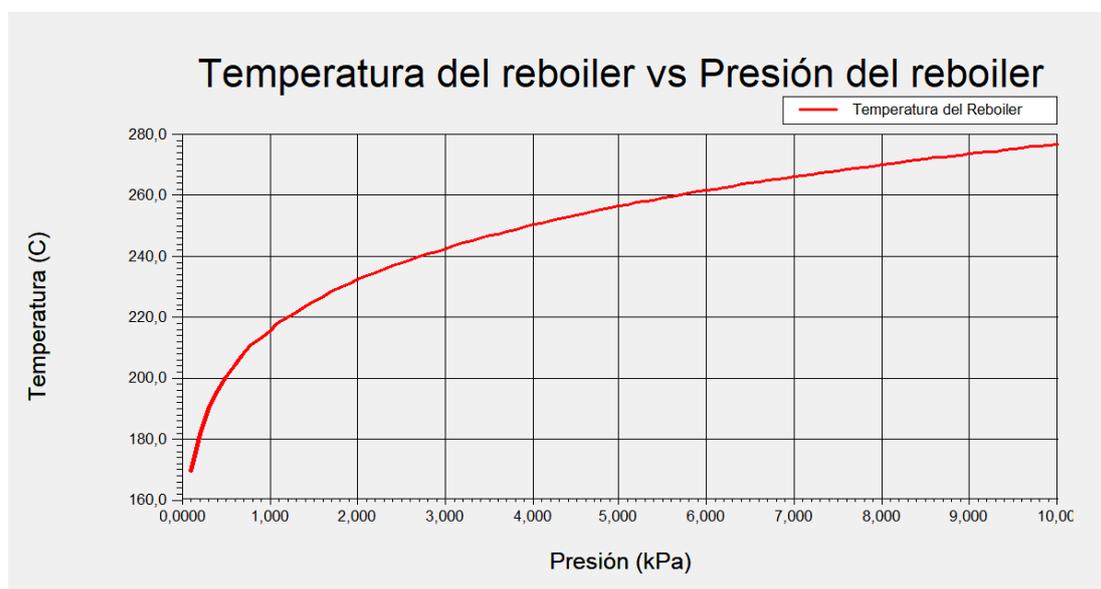


Figura 4.8. Dependencia de la temperatura del reboiler con la presión

En primera instancia se puede observar la baja presión a la que hay que operar la torre, lo cual va de la mano con los expuesto por A. Zarli <sup>[4.1]</sup> tanto por la volatilidad relativa como por las bajas temperaturas necesarias.

En segunda instancia se puede observar que a presiones menores a 3 kPa el criterio de H. Stage<sup>[4.2]</sup> se cumple satisfactoriamente, ya que la mayor temperatura dentro de la torre es de 243°C. No obstante, se decidió incorporar un margen de seguridad de 30°C para evitar posibles problemas a futuro. Es por ello que se decide trabajar con una temperatura del reboiler de 210°C y a una presión de 0.8 kPa u 8 mbar.

Para la presión de operación del condensador, se tuvo en cuenta que existirá una caída de presión dentro de la torre, y por consiguiente suponer que la presión del condensador sea igual al reboiler no es una buena estimación. Como se mencionó anteriormente A. Zarli <sup>[4.1]</sup> estima una caída de entre 2 y 5 mbar por metro de torre, por lo que en primera instancia se propone una presión de 0,1 kPa o 1 mbar como presión de operación para el condensador.

En la tabla 4.6 se observan los resultados obtenidos por el método corto para obtener un producto de tope con una pureza del 95% y un 97% de recuperación siendo este último un valor que se ha considerado aceptable en cuanto a pérdida de ácido palmítico. Además, a partir de simulaciones realizadas con recuperaciones mayores, el número de etapas en la torre o el reflujo se ve incrementado significativamente.

Tabla 4.6: Valores de operación obtenidos por el método corto.

Presión del reboiler	Presión del condensador	Temperatura del reboiler	Temperatura del condensador	Reflujo mínimo	Cantidad mínima de etapas	Alimentación óptima
0.8 kPa	0.1 kPa	210.8°C	149.4°C	1.9	9	6

Cabe destacar que, a la hora de correr la simulación, debió especificarse que la salida se mantendría como vapor (si bien esto no es cierto). Esto es debido a que el método corto no tiene la opción de utilizar un condensador parcial y por consiguiente se estimaría una condensación total del agua de la corriente. Esto último produciría temperaturas del condensador muy bajas (del orden de 20°C) y un reflujo mínimo sumamente bajo. Esto no tiene sentido alguno ya que a esta temperatura parte de los AG cambiarían de estado.

#### 4.1.2.2 Destilación por método riguroso: Opciones a tener en cuenta.

El método riguroso es un análisis completo del funcionamiento de la torre de destilación que tiene en cuenta tanto un diseño mucho más detallado del funcionamiento interno de la misma como las características constructivas generales de la torre. Para ello se utilizó el software Unisim Design R460.1 que permite realizar el diseño detallado del equipo.

Existen múltiples alternativas para la destilación, tanto en el número de torres, como en las variables operativas de cada una. Debe quedar claro que de ser posible siempre se prefiere minimizar la cantidad de equipos y el gasto energético. Algunas de las opciones que fueron testeadas se discutirán a continuación, luego se seleccionará la mejor opción y se le hará un desarrollo más riguroso. Todas las opciones presentadas cumplen con el criterio mencionado y por lo tanto operarán a 0.8 kPa de presión en el reboiler.

- **Opción 1**

Para esta primera opción se optó por simular una única torre, acorde a lo estimado por el método corto. Para ello se comenzó utilizando las presiones antes discutidas. Para decidir cuántas etapas son necesarias, se realizó un estudio de caso fijando la recuperación y la composición deseada en un 97% y 95% respectivamente, y graficando el número de etapas versus el reflujo necesario y la energía consumida en el reboiler. Los resultados encontrados se muestran en la Figura 4.9.



Figura 4.9. Variación del número de etapas y calor entregado versus el reflujo externo.

Se puede observar claramente que a bajas relaciones de reflujo el número de etapas se dispara en forma asintótica. Esta tendencia es correcta ya que previamente se había estimado un reflujo mínimo de 1.9, siendo necesario infinitas etapas para lograr este valor.

Ya a altos reflujos, se requieren menos etapas hasta llegar al reflujo máximo donde se requerirán en mínimo número de etapas. A reflujo total el valor encontrado fue de 9 etapas. Es necesario encontrar un punto que trate de minimizar el consumo de energía por parte de la torre y que tenga el menor número de etapas posible.

R.E Treybal<sup>[4.4]</sup> menciona en su trabajo que existe un valor que minimiza el gasto. Este análisis lo realiza teniendo en cuenta los costos fijos y variables de una operación de destilación. En la siguiente figura se muestra de forma cualitativa el concepto mencionado.

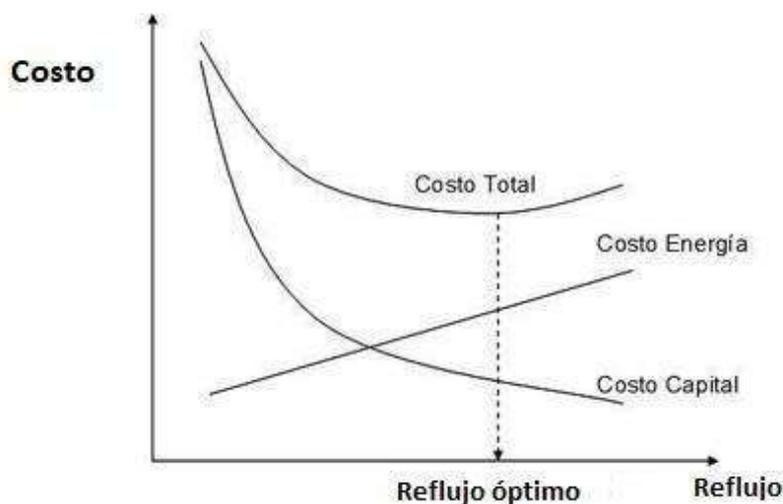


Figura 4.10. Selección del punto de reflujo óptimo.

R.E Treybal<sup>[4.4]</sup> concluye que para una operación de destilación el reflujo óptimo se encuentra entre 1.1 y 1.5 veces el reflujo mínimo, y para operaciones al vacío este suele ser superior.

Si se tiene en cuenta el criterio mencionado, se obtendrían un total de 16 etapas para un reflujo de 1.3 veces el mínimo. Este valor es un poco elevado, ya que en nuestro caso se tratará de encontrar la torre lo más pequeña posible, es por ello que se propone una relación de reflujo de 2 veces el mínimo. El número de etapas necesarias para realizar la operación es de 12.

No se utilizó un mayor valor de reflujo debido a que los consumos energéticos aumentaban en gran medida y no existe una gran diferencia en el número de etapas requeridas.

Con el reflujo calculado y con los objetivos del producto requerido se procedió a simular la torre de destilación. A la hora de simular el proceso se recurrió al uso de un condensador parcial. El principal motivo fue que para condensar el vapor de agua en la torre se requerían muy bajas temperaturas y por consiguiente parte de los AG cambiarían de estado, haciendo imposible la tarea de destilación. Al incorporar un condensador parcial y fijar que el caudal de agua que entra a la torre salga como vapor por el condensador, se evitarán dichos inconvenientes. Los resultados obtenidos fueron los siguientes.

Tabla 4.7. Resumen de la columna de destilación para la opción 1.

Número de etapas IDEALES	Reflujo	Calor entregado al reboiler	Presión del reboiler	Presión del condensador
12	3.83	1.35.10 <sup>6</sup> kJ/h	0.8 kPa	0.1 kPa
Recuperación	Pureza del producto	Temperatura del reboiler	Temperatura del condensador	Volumen
97%	95%	210.9°C	72.35°C	23.64 m <sup>3</sup> *

\* Estos resultados fueron obtenidos con la herramienta “Tray Sizing” del simulador UniSim Design 460.1, con el relleno Mellapak 250. Este mismo relleno se ha utilizado en todos los casos debido a ser aquel que permite obtener una mejor performance en cuanto a la pérdida de carga en la torre.

- **Opción 2**

En virtud de conseguir torres de menor dimensión, se propuso dividir el caudal y utilizar 2 torres de menor dimensión. Para este caso el reflujo de operación será el mismo ya que solo se vio modificado el caudal de entrada a cada torre, siendo este último la mitad que en la *opción 1*.

Para esta nueva opción se dejaron constantes el reflujo calculado en la *opción 1*, la presión del condensador y reboiler. Por otro lado, el flujo de agua a eliminar por el condensador parcial ahora pasó a ser la mitad de la inicial. Cabe señalar que el número de etapas no se puede disminuir ya que solo se varió el caudal de operación. En cuyo caso, disminuye el diámetro de la torre. En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos para una de las torres, siendo análogo para la otra.

Tabla 4.8. Resumen de la columna de destilación para la opción 2.

Número de etapas	Reflujo	Calor entregado a c/ reboiler	Presión de c/ reboiler	Presión de c/ condensador
12	3.85	6.74 10 <sup>5</sup> kJ/h	0.8 kPa	0.1 kPa
Recuperación	Pureza	Temperatura de c/ reboiler	Temperatura de c/ condensador	Volumen de c/ torre
97%	95%	210.9°C	80.1°C	12.5 m <sup>3</sup>

Se puede observar que el consumo energético total de ambas torres disminuye en un 1% y las dimensiones de las mismas se ven reducidas respecto a la original. La diferencia entre los consumos energéticos se puede atribuir a errores en el método numérico, ya que de todas formas dividir o no el caudal, la cantidad de energía necesaria será la misma.

- **Opción 3**

Se buscó la forma de operar con torres más pequeñas con el fin de reducir los tiempos de residencia, para ello se simularon diferentes torres de inferior cantidad de etapas para verificar si era factible esta propuesta. Se encontró que era necesario simular un sistema de torres en serie de menor tamaño para poder cumplir con las especificaciones del proceso.

Para llevar a cabo la propuesta se utilizaron torres de 6 platos cada una conectadas en serie a través del destilado. El hecho de trabajar con más de una torre impone un mayor consumo energético si no se fijan correctamente los parámetros de las mismas. Es por ello que se propone utilizar menores reflujos para evitar que el consumo de energía del reboiler sea alto. Los reflujos mínimos para estas torres no son los mismos que los mostrados en las opciones anteriores ya que las especificaciones de cada una no son las mismas.

Para llevar adelante la simulación se tuvo en cuenta que la presión del reboiler sea de 0.8 kPa, la pureza del producto final sea del 95% y la recuperación final sea del 96%. Los resultados obtenidos para las torres son los siguientes:

Tabla 4.9: Resultados de la simulación del tren de torres.

	Torre 1	Torre 2	Torre 3
<b>Número de etapas</b>	6	6	8
<b>Reflujo</b>	1.9	1.9	1.8
<b>Calor entregado al reboiler (kJ/h)</b>	1.56 10 <sup>6</sup>	1.43 10 <sup>6</sup>	1.1 10 <sup>6</sup>
<b>Volumen de la torre (m<sup>3</sup>)</b>	11.83	7.9	10.57

Se puede observar que en comparación a la *opción 1* el consumo energético total de los reboiler es 3 veces mayor en este caso, y que el tamaño del equipo se ve reducido en un 50% para el caso de la primera torre, mientras que para la segunda un 66% y la tercera torre un 55% en su tamaño.

### 4.1.2.3 Destilación por método riguroso: Selección de la mejor opción.

En este apartado se discutirán las alternativas planteadas y se seleccionará la mejor opción de cara a realizar un análisis más profundo de la misma.

En primera instancia se buscó minimizar el tamaño de la torre en virtud de tener bajos tiempos de residencia, de todas formas, existe un margen de temperatura que permite trabajar con cierta seguridad a la hora de una posible descomposición térmica.

Si se compara la primera alternativa con la segunda se encuentra una disminución del tamaño de la torre a costa de utilizar dos equipos más pequeños. En un inicio se propuso esta estrategia pensando que los equipos resultantes serían mucho más pequeños que los encontrados finalmente. Con respecto al gasto energético se encontró que era muy similar y no se podía tomar una decisión en base a estos valores. Como conclusión a este caso, se puede decir que no presenta ninguna ventaja respecto al caso base y que la disminución en el volumen de las torres no es lo suficientemente considerable como para tomar esta estrategia como viable.

Con respecto a la tercera propuesta, se buscó torres más pequeñas en altura y diámetro conectadas en serie a costa de tener un mayor número de ellas. El resultado fue satisfactorio ya que se logró reducir la altura de las torres a la mitad y se redujeron los diámetros considerablemente. No obstante, cuando se analiza el tamaño total de las torres, se encontró que el volumen de las tres torres juntas es un 22% mayor que la única torre propuesta en la *opción 1*. Lo anterior sumado al aumento elevado en la energía necesaria para operar las torres para obtener una recuperación menor deja en claro que esta opción no es viable bajo ningún punto de vista.

Un elemento que no se analizó en la comparación de ninguna de las opciones es el consumo energético necesario para producir vacío en cada torre, pero será de suma importancia considerarlo para realizar un análisis lo más completo posible.

A medida que se incrementa el número de torres de destilación, se produce un aumento en la cantidad de equipos auxiliares (bombas de vacío, eyectores de vapor, condensadores, reboilers, cañerías, etc). Por todo lo mencionado se termina de inclinar la balanza hacia la *opción 1*, ya que se aumentan considerablemente los costos energéticos en las *opciones 2 y 3*. Es por ello que se determina utilizar una única torre bajo alto vacío.

#### 4.1.2.4 Destilación por método riguroso: Diseño y análisis del equipo seleccionado.

En la sección anterior se dimensionó la torre utilizando las herramientas provistas por el simulador Unisim Design R 460.1. Esta modalidad fue utilizada ya que era la mejor manera de comparar las opciones y tener un criterio de decisión directo.

En este apartado se tendrán en cuenta datos provistos de fabricantes para estimar la caída de presión, eficiencias de etapas y diámetro de la torre. Mientras que el número de etapas, flujos y presiones de operación se encuentran en la sección anterior.

Industrialmente la destilación se realiza en torres rellenas generalmente, de forma de reducir la caída de presión. El primer paso para el dimensionamiento es seleccionar la estructura correcta del relleno de la torre. A. Zarli<sup>[4.1]</sup> informa que rellenos ordenados son preferidos sobre los rellenos aleatorios debido a que estos últimos presentan una mayor pérdida de carga.

Para la selección del relleno de la torre se recurrió a catálogos de distintos fabricantes. Se encontró que la empresa Sulzer es la que mayor variedad de empaques ofrece. Dentro de estos existe un gran número de empaques ordenados para diferentes aplicaciones y presiones de operación. Para nuestros requisitos se informa que la serie Mellapak es ampliamente utilizada en destilaciones al vacío.<sup>[4.5]</sup>

Se informa que el modelo Mellapak 250 o su contemporáneo el MellapakPlus 250 son los más utilizados debido a su gran flexibilidad y rendimiento. Las figuras 4.11 y 4.12 presentan los datos provistos tanto para el Mellapak 250 como para el MellapakPlus 250.

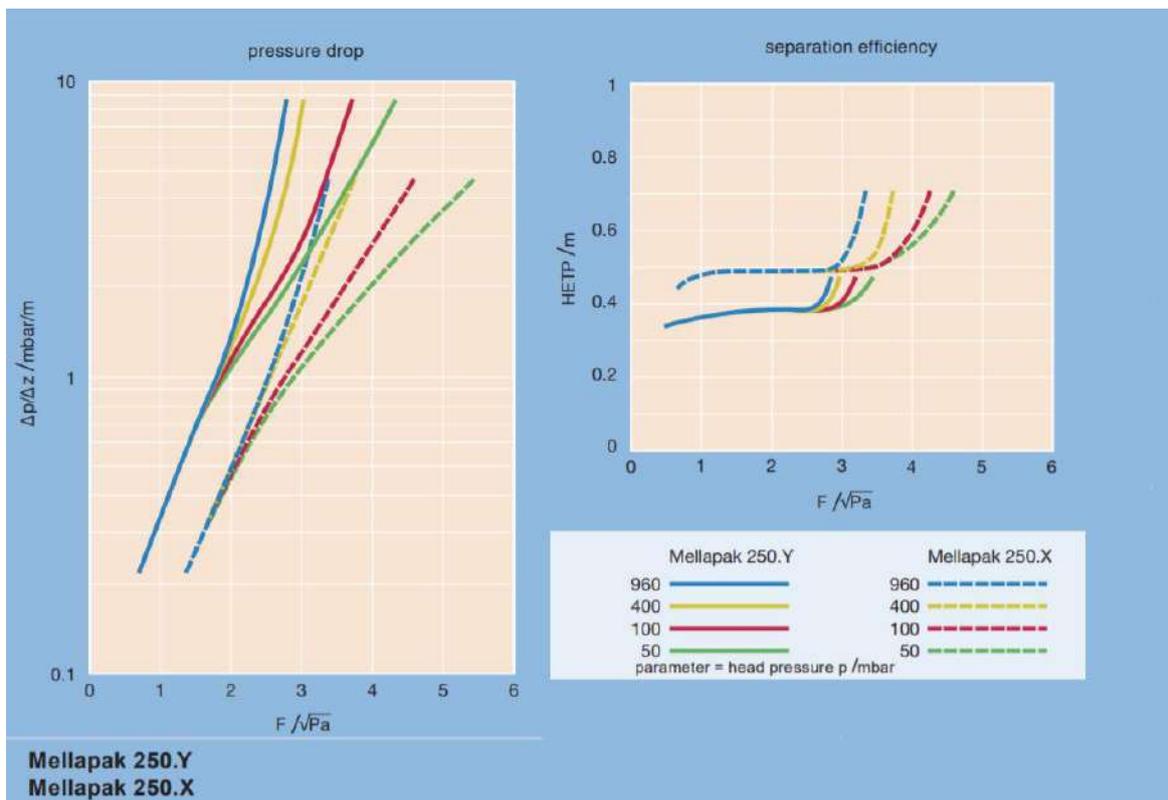


Figura 4.11. Relleno estructurado Mellapak 250. [4.5]

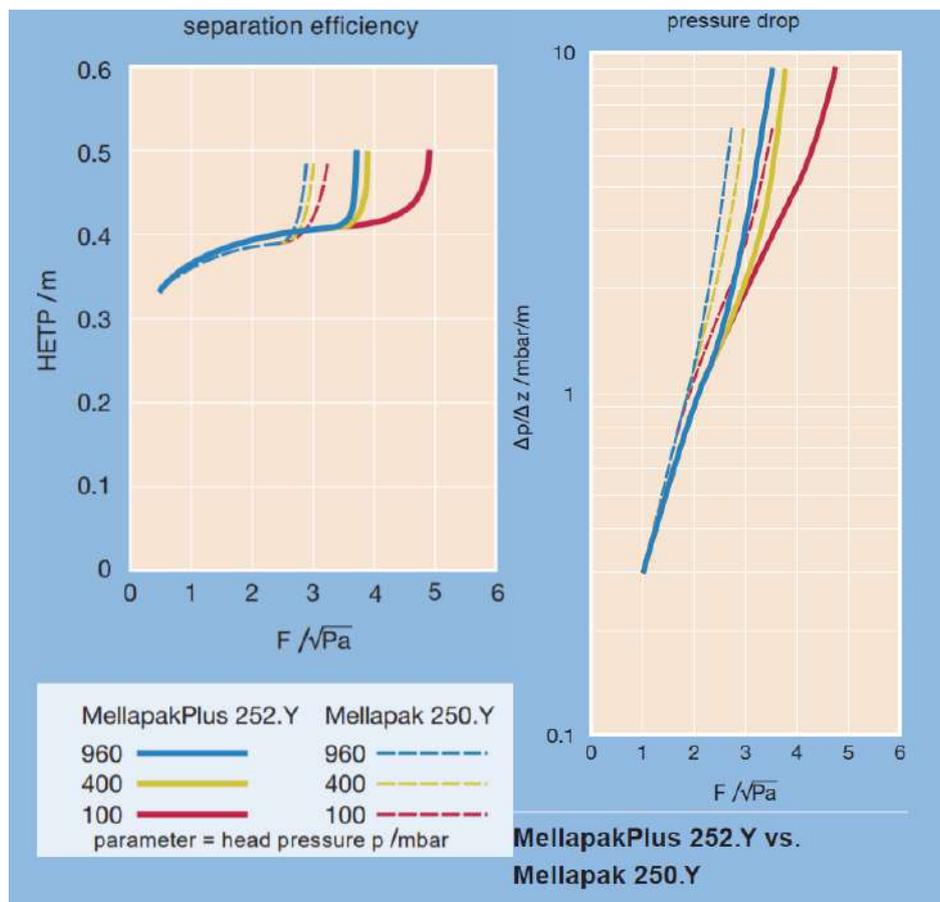


Figura 4.12. Comparación entre el MellapakPlus 252 y Mellapak 250. [4.5]

Como se puede observar el elemento común en todos los gráficos es la variable F, denominado factor de inundación. “F” se define de la siguiente forma.

$$F = \frac{Q_g}{A} \cdot \rho_g^{0.5}$$

Donde

- $Q_g$ : Caudal de vapor dentro de la torre ( $m^3/s$ ).
- A: Área transversal de la torre (m).
- $\rho_g$ : Densidad del gas

De la ecuación se advierte que el factor “F” depende del caudal de vapor, este último varía plato a plato dentro de la torre, es por ello que se debe calcular en el fondo y tope de la torre para luego tomar el promedio como valor representativo.

Dentro de la gama de Mellapak existen dos distribuciones, la X e Y. Ambos rellenos se diferencian en el tipo de corrugaciones internas y que esto a su vez afecta a la capacidad del relleno. El relleno tipo Y tiene corrugaciones con una inclinación de  $60^\circ$ , mientras que el tipo X tiene una inclinación de  $45^\circ$  [4.6].

El relleno tipo X tiene la característica de soportar un mayor caudal (con una similar caída de presión) a costa de una menor eficiencia por plato teórico, mientras que el tipo Y se caracteriza por mayores eficiencias.

El relleno MellapakPlus 252Y es un nuevo diseño por parte de la firma que toma la forma del tipo Y, pero este ahora es capaz de soportar mayores caudales dentro de la torre con una caída de presión muy similar.

Para lograr mantener la caída de presión en los límites deseados que no superen los 0.7 kPa, se utilizará el relleno MellapakPlus 252Y, como se mostrará más adelante. Es importante trabajar en la zona donde la HEPT se mantiene casi constante, esto se debe a que, si existen perturbaciones dentro de la torre la eficiencia no varíe en gran magnitud, de lo contrario es posible que el producto obtenido no cumpla con las especificaciones requeridas.

Para el cálculo del factor de inundación, se utilizarán los valores encontrados mediante la simulación de la torre. Los datos obtenidos de  $Q_g$  y  $\rho_g$  necesarios para el cálculo del factor  $F$  se muestran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Parámetros para el cálculo del factor  $F$ .

	$Q_g$ (m <sup>3</sup> /s)	$\rho_g$ (kg/m <sup>3</sup> )
<b>Fondo de la torre</b>	19.07	$5.61 \cdot 10^{-2}$
<b>Tope de la torre</b>	68.56	$1.65 \cdot 10^{-2}$

Ahora bien, es necesario definir una última variable para poder obtener el resto. Es por ello que se define el  $\Delta P$  como variable crítica de diseño. El máximo  $\Delta P$  admisible en la torre es de 0.7 kPa, siendo esta la diferencia de presión entre en condensador y reboiler. Es por ello que se debe tener especial cuidado de nunca superarla.

A continuación, se describe el cálculo necesario para determinar las dimensiones reales de la torre.

1. Se define un diámetro de torre.
2. Se calcula el Área de la torre y se halla "F"
3. Con el factor  $F$ , se encuentra la HEPT.
4. Con el número de etapas ideales encontradas en la simulación se calcula la altura de la torre.
5. Con la altura de la torre y con el  $\Delta P$  por metro hallado de catálogo se verifica que no se supere los 0.7kPa.
6. Si no se cumple, se propone otro valor de diámetro y se vuelve a empezar.

Los valores obtenidos luego de realizar el cálculo se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4.11. Resultados obtenidos luego de la iteración.

$\Delta P$ (kPa/m)	$F$ (Pa <sup>0.5</sup> )	Diámetro (m)	HEPT	Etapas Ideales	Altura del relleno (m)
0.124	2.5	2.06	0.41	12	4.92 (se redondea a 5 m)

					para asegurarse)
--	--	--	--	--	------------------

Con los datos encontrados gracias al catálogo provisto por el fabricante, se procede a volcar dichos valores en el simulador para hallar los valores finales de operación para nuestra torre. Al percibir cambios en los perfiles de presión de la torre, cambian variables como el reflujo mínimo, el calor entregado, etc. Todo el análisis mostrado anteriormente respecto a los gráficos del número de etapas vs. el reflujo de la torre por ejemplo se verá modificado numéricamente, aunque las tendencias son análogas.

Tabla 4.12. Resultados finales para la torre de destilación de ácido palmítico

Temperatura del condensador (°C)	Temperatura del reboiler (°C)	Presión del Reboiler (kPa)	Presión del Condensador (kPa)	Altura de relleno (m)	Reflujo
73.63	210.9	0.8	0.18	5	3.81

A continuación, se muestran los perfiles tanto de temperatura, presión y flujos dentro de la torre.

- Perfiles de temperatura dentro de la torre

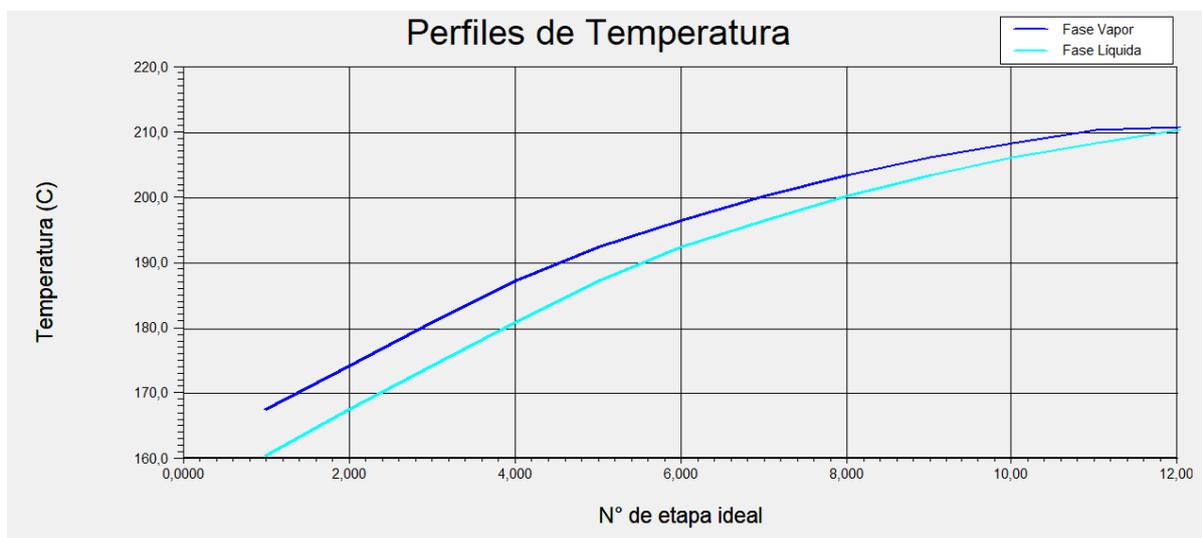


Figura 4.13. Perfiles de temperatura dentro de la torre

La figura 4.13 representa el perfil de temperatura dentro de la torre, no incluye las temperaturas de reboiler y condensador. Estas últimas son de 210.9°C y 73.63°C respectivamente.

Como se ha nombrado, la región cercana al reboiler es la zona crítica de este equipo. Esto se debe a que es la parte con mayor temperatura y por consiguiente con mayor riesgo de degradación térmica, es por ello que además se aplicó un margen de seguridad para evitar problemas.

Puede notarse a simple vista que existe una diferencia de temperatura que se incrementa a medida que se asciende por la torre. Esta diferencia ocurre debido a que el vapor asciende desde la parte más caliente de la torre, es decir el reboiler. Mientras que el líquido cae por la torre desde las regiones más frías, tanto del condensador como de la alimentación.

Esta diferencia de temperatura funciona como una fuerza impulsora que posibilita una transferencia de calor del gas a líquido y por consecuencia que más líquido pase a fase vapor.

- Perfiles de Flujos dentro de la torre globales y para cada componente:

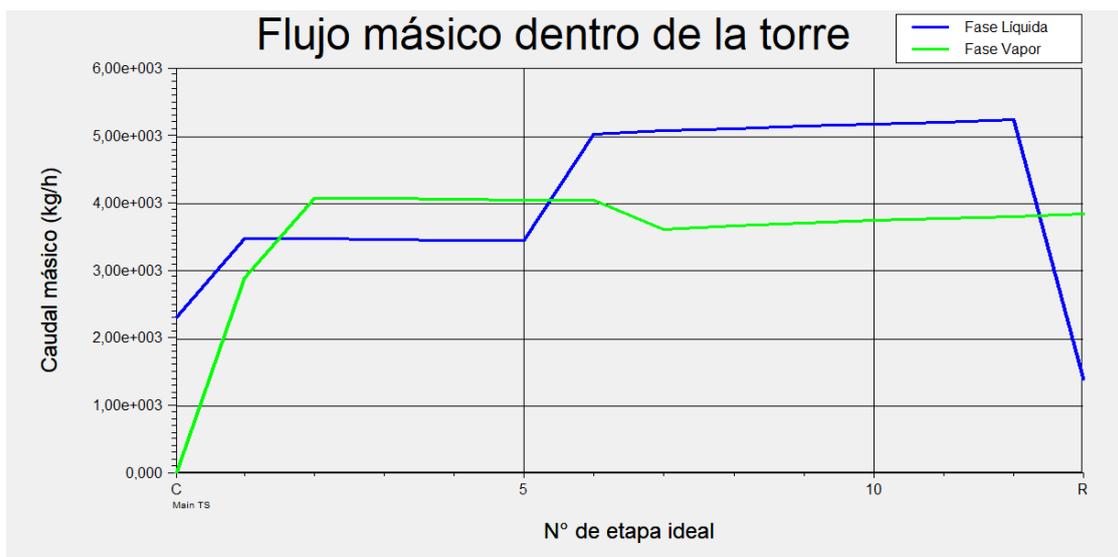


Figura 4.14. Perfil de flujos másicos dentro de la torre.

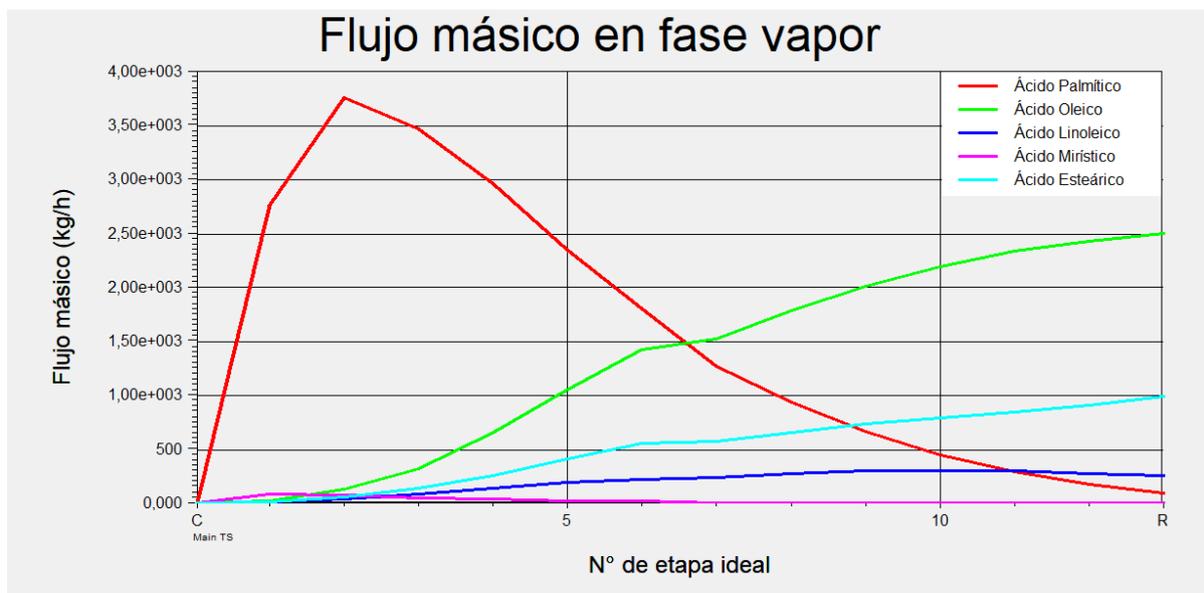


Figura 4.15. Perfil de flujos másicos de vapor en la torre.

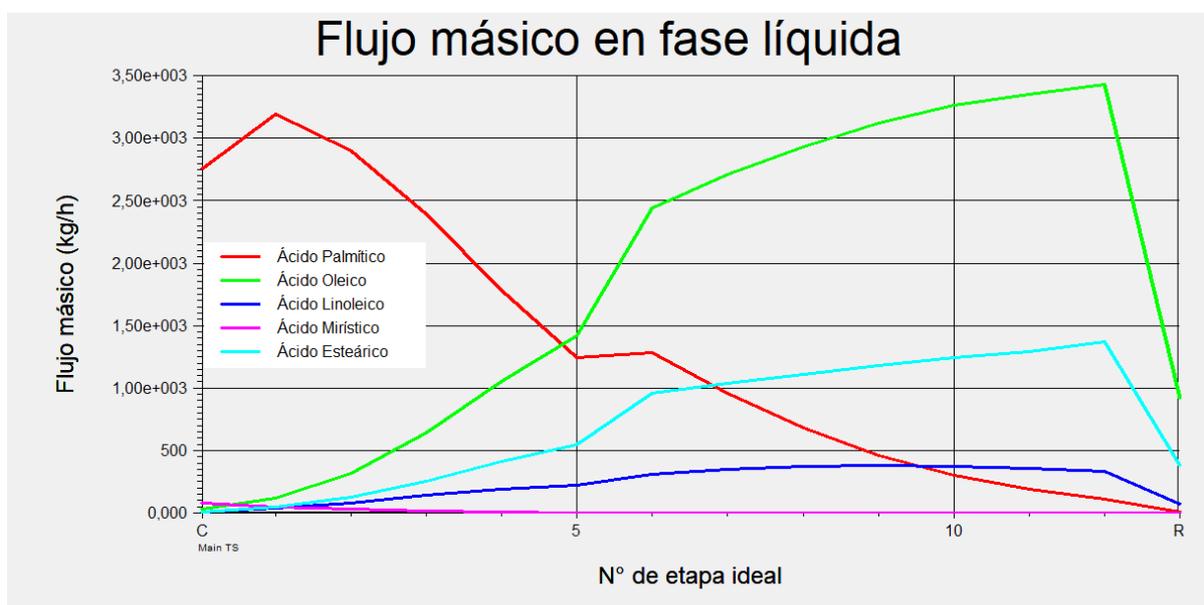


Figura 4.16. Perfil de flujos másicos de líquido dentro de la torre.



Figura 4.17. Perfil de flujos másicos de agua líquida dentro de la torre.



Figura 4.18. Perfil de flujos másicos de agua en estado vapor dentro de la torre.

Para comprender estos gráficos es necesario saber cómo se da la circulación de los flujos dentro de la torre.

El flujo de gas es generado por el reboiler y asciende por la torre, es por ello que se debe leer el gráfico de derecha a izquierda para su correcta interpretación. Mientras que el líquido cae por el equipo siendo de izquierda a derecha la forma de interpretarlo.

Con respecto a los caudales másicos de gas de cada compuesto en particular, se puede observar claramente como en el fondo de la torre el gas es rico en los compuestos pesados mientras que se sube por la torre la corriente se enriquece en ácido palmítico.

Si se analiza por parte del líquido el análisis es similar pero opuesto. La región más interesante es en la etapa 6, donde se realiza la alimentación. Allí se puede ver claramente como aumenta abruptamente el caudal de líquido. Esto se debe a que en su mayoría la alimentación se encontrará en estado líquido a esa presión y temperatura. Ya en el reboiler se encuentra una caída abrupta en el caudal de líquidos, esto se debe a que el líquido que llega se transforma en vapor.

Con respecto a los flujos de agua dentro de la torre, se optó por realizar gráficos separados debido a la gran diferencia en el orden de los flujos másicos comparados con el resto de los componentes.

Como se puede observar para los perfiles de fase líquida, los caudales son muy pequeños, esto tiene sentido ya que la torre opera a altas temperaturas (mayor a 100°C) y bajas presiones, por lo que el agua se encontrará casi en su totalidad como vapor, como se observa en la figura 4.18.

Además, es interesante notar que en la zona de agotamiento la existencia de agua es nula, lo cual nuevamente es lógico ya que el agua se vaporiza en su totalidad al entrar a la torre. Esto se puede observar con claridad en la figura 4.18, donde en la etapa de alimentación aumenta súbitamente el caudal de vapor de agua.

- Perfiles de composición dentro de la torre

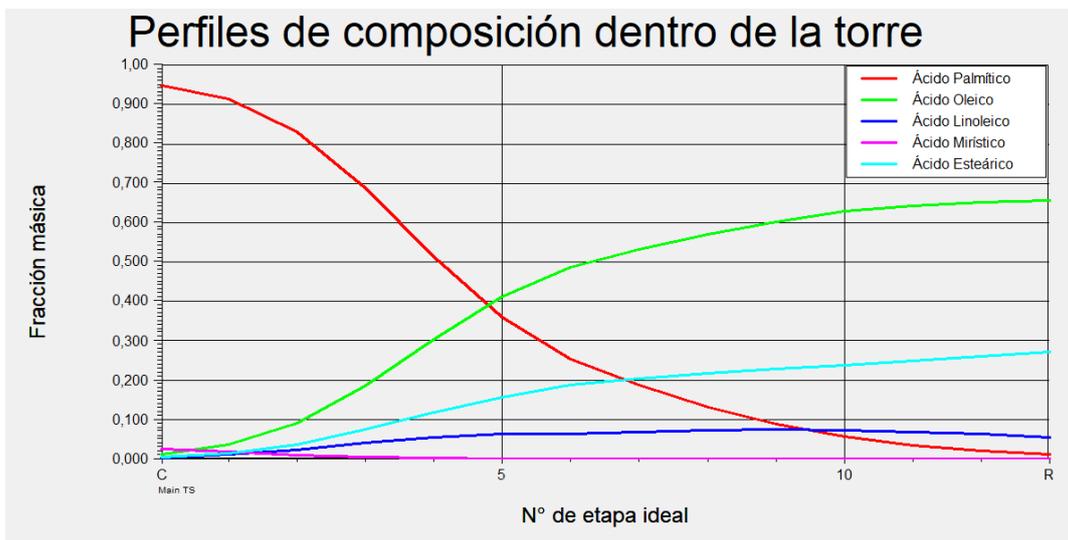


Figura 4.19. Perfiles de concentración dentro de la torre para la fase vapor

Aquí no hay mucho más que agregar, solo que se puede observar claramente como a mayores alturas de la torre la corriente se va enriqueciendo en el componente más volátil.

Cabe destacar que no se agregaron las composiciones de agua ya que como se mostró en el anterior apartado difieren en más de un orden de magnitud con respecto al resto de los componentes.

- Perfiles de presión dentro de la torre

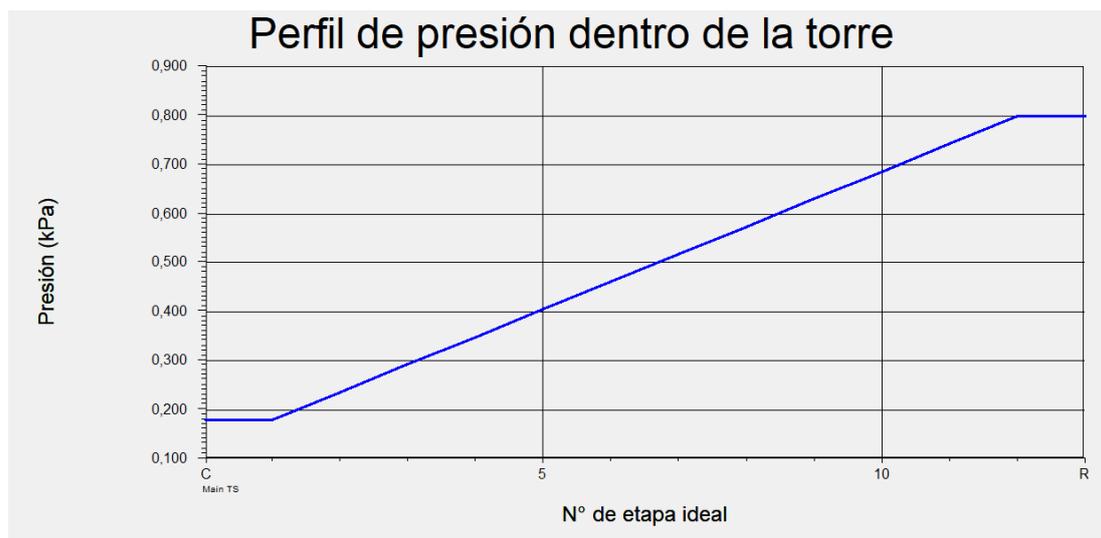


Figura 4.20. Caída de presión dentro de la torre.

Como se puede ver el perfil dentro de la torre es lineal, tal como se preveía. Además, la caída de presión por plato es la indicada por el cálculo del fabricante.

Para finalizar se muestran las composiciones de todas las corrientes que salen del equipo.

Tabla 4.13. Caudales másicos y composiciones para cada corriente.

	Caudal másico (kg/h)	Agua (%p/p)	Ácido Palmítico (%p/p)	Ácido oleico (%p/p)	Ácido esteárico (%p/p)	Ácido mirístico (%p/p)	Ácido linoleico (%p/p)	Glicerol (%p/p)	TG (%p/p)
Producto de tope	596.8	$1.96 \cdot 10^{-3}$	95	1.17	0.57	2.77	0.47	0.02	-
Purga del condensado	0.8	94.2	5.41	-	-	0.08	-	0.3	-
Producto de fondo	1405.5	-	1.25	65.7	27.38	-	5.53	-	0.13

#### 4.1.2.4 Destilación por método riguroso: Selección del sistema de vacío.

Una parte fundamental en el diseño de un proceso de destilación al vacío es justamente la selección de equipos apropiados para generarlo.

S.M Walas<sup>[4.7]</sup> indica que existen 2 formas de realizar la operación. La primera es mediante bombas mecánicas o compresores conectados de forma inversa. La segunda opción es mediante sistemas de eyectores de vapor.

Según S.M Walas<sup>[4.7]</sup> los sistemas mecánicos de bombas son recomendados para presiones de entre 0.5-2 psi. No son recomendadas para menores presiones debido a los grandes consumos y problemas mecánicos.

Es por ello que para presiones de trabajo de hasta 0.01 kPa se aconseja el uso de eyectores. Estos últimos se caracterizan por no tener partes móviles, son de fácil instalación, son moderadamente económicos y se pueden adaptar para que manejen vapores corrosivos.<sup>[4.7]</sup> Por lo que se ha decidido utilizar estos últimos como sistema de despresurización.

S.M Walas<sup>[4.7]</sup> brinda un criterio de decisión para evaluar la cantidad de equipos en serie que se deben conectar para obtener el vacío necesario. Para ello se entra con la menor presión de la torre y se choca con la curva correspondiente, está a su vez tiene una numeración y

acorde a esto será la cantidad de equipos a utilizar. En la figura 4.21 se muestra el gráfico correspondiente.

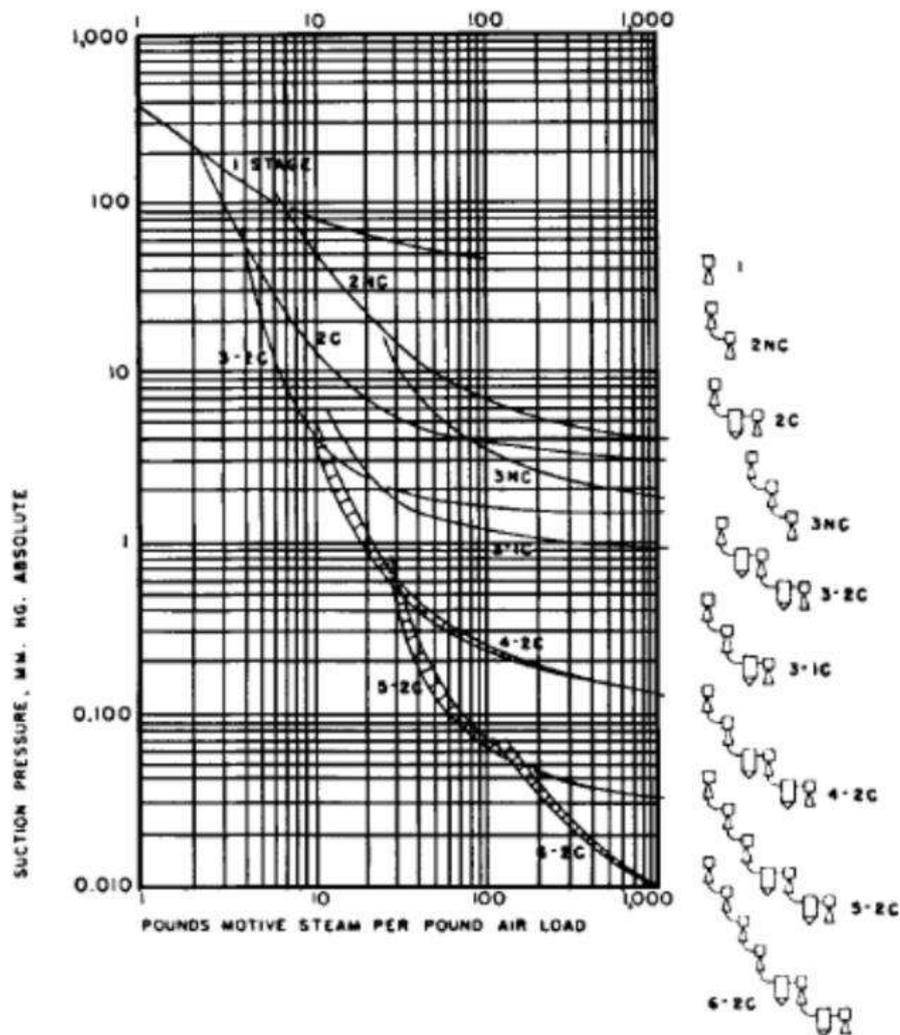


Figura 4.21. Selección del número de eyectores.

Existen 2 consideraciones importantes al momento de diseñar:

- El eje de las abscisas representa la cantidad de vapor a inyectar por libra de carga de aire. Este último parámetro se calcula mediante el volumen de la torre.
- S.M Walas<sup>[4.7]</sup> recomienda el uso de condensadores luego de una serie de eyectores, esto se debe a que se trata de evitar grandes flujos de vapor dentro de los eyectores. El papel de los condensadores es eliminar parte del vapor que se utilizó para producir el vacío.

Para realizar el cálculo se trabajó con una presión en el tope de la torre de 0.18 kPa o 1.35 mmHg, con este valor se encuentra que es necesario un sistema de 4 eyectores en serie con

2 condensadores de vapor. Además, indica que se deben suministrar aproximadamente 18 lb vapor / lb carga de aire.

Para obtener el valor de carga de aire, S.M Walas<sup>[4.7]</sup> propone la siguiente correlación.

$$m = K \cdot V^{0.66}$$

Donde

- m: Carga de aire ( lb aire/h)
- K: Constante
- V: volumen del equipo ( ft<sup>3</sup>)

K es función de la presión del equipo y puede tomar los valores expresados en la siguiente tabla:

Tabla 4.14. Valores de K según la presión del equipo.

Presión (Torr)	>90	20-90	3-20	1-3	<1
<b>K</b>	0.194	0.146	0.0825	0.0508	0.0254

Para nuestro caso de una presión de 1.35 Torr el valor de K es 0.0508. Ya con este valor y con el volumen de la torre, 16.66 m<sup>3</sup> o 659 ft<sup>3</sup>, se puede obtener el valor de “m” siendo este de 3.49 lb aire/h o 1.58 kg aire/h .

A partir de “m” y el número obtenido del gráfico anterior se puede encontrar fácilmente la cantidad de vapor a utilizar en cada eyector para producir el vacío requerido. Esto resulta en un caudal de 62.28 lb/h o 28.25 kg/h de vapor.

En la siguiente tabla se resumen todos los datos necesarios para definir el sistema de eyectores.

Tabla 4.15. Sistema de eyectores

Número de eyectores	Número de condensadores	Caudal de vapor a utilizar (kg/h)	Presión necesaria
4	2	28.25	0.18 kPa

## 4.1.2.4 Destilación por método riguroso: Resumen general del proceso.

DATOS GENERALES			
DENOMINACIÓN EQUIPO		Columna de destilación empacada	
DATOS DE OPERACIÓN			
	ENTRADA	SALIDA CABEZAS	SALIDA COLAS
FLUIDO	Ácido Palmítico Ácido Oleico Ácido Esteárico Ácido Mirístico Ácido Linoleico Agua	Ácido Palmítico Ácido Mirístico Agua	Ácido Oleico Ácido Esteárico Ácido Linoleico
CAUDAL [Kg/h]	2003.17	596.84	1405.53
TEMPERATURA [°C]	223.2	73.63	210.9
PRESIÓN [kPa]	150	0.18	0.8
REFLUJO		3.8	
DENSIDAD [Kg/m <sup>3</sup> ]	714.1	836.7	741.5
DATOS DEL RELLENO			
ETAPAS TEÓRICAS	12		
ETAPA DEL ALIMENTACIÓN	6		
HETP [m]	0.41		
EMPAQUE	MellapakPlus 252 Y		
MÁXIMA INUNDACIÓN [%]	48.6		
PÉRDIDA DE CARGA (kPa)	0.52		
DATOS DE DISEÑO			
MATERIAL CARCASA	316 SS	PRESIÓN DEL CONDENSADOR [kPa]	0.18
NORMA DE DISEÑO	ASME	TEMPERATURA DEL CONDENSADOR [°C]	73.63
GEOMETRÍA DEL CUERPO	Cilíndrico	PRESIÓN DEL REBOILER [kPa]	0.8
NORMA DE DISEÑO	ASME	TEMPERATURA DEL REBOILER[°C]	210.9
GEOMETRIA DEL CUERPO	Cilíndrico	SISTEMA DE VACÍO	Eyector
ALTURA TOTAL [m]	5	NÚMERO DE EYECTORES	4
DIÁMETRO INTERNO [m]	2.06	NÚMERO DE CONDENSADORES EN EL SISTEMA DE VACIO	2
ESPESOR TOTAL [mm]	6	CAUDAL DE VAPOR [kg/h]	28.25
VOLUMEN INTERIOR [m <sup>3</sup> ]	16.66		

Figura

4.22. Características columna de destilación de AG.

### 4.1.3 Cristalización de ácidos grasos saturados e insaturados

Del proceso de fraccionamiento por destilación de la sección anterior se desea separar la mezcla obtenida en el fondo de la torre para obtener las fracciones finales de AG que luego serán incorporadas en los mercados correspondientes.

La mezcla de la que se parte está compuesta por AG saturados e insaturados con el mismo número de átomos de carbono, en los cuales se vio que la diferencia en la temperatura de ebullición no es apreciable como en el caso de AG con cadenas carbonadas de diferente longitud. Por esto último es que se dificulta su separación utilizando el método de destilación.

Otro principio de separación, el cual es muy utilizado industrialmente, es la diferencia de los puntos de fusión. Los AG con igual número de carbonos poseen puntos de fusión que varían considerablemente dependiendo del grado de insaturación, lo cual puede observarse en la tabla 16.

Tabla 4.16. Punto de fusión para los diferentes AG.

Ácido graso	Cantidad de carbonos: insaturaciones	Punto de Fusión (°C)
Ácido esteárico	18:0	69
Ácido linoleico	18:2	-5
Ácido oleico	18:1	13
Ácido palmítico	16:0	63

La mezcla de AG a separar está compuesta principalmente por ácido oleico, esteárico y en menor proporción los ácidos linoleico y palmítico, a la temperatura de salida de la destilación (aproximadamente 200°C); por lo que se encuentra en estado líquido. Se debe tener en cuenta que el comportamiento de una mezcla es diferente a los componentes por separado. Se pueden establecer equilibrios S-L para cada mezcla.

Conociendo el diagrama de equilibrio, es posible establecer las temperaturas deseadas para realizar la separación. El objetivo es formar dos fases, una sólida y otra líquida, que puedan

luego filtrarse. A la fase sólida se la conoce como estearina (por ser rica en ácido esteárico) y una fase líquida llamada oleína (por ser rica en ácido oleico).

A simple vista, este proceso parece ser muy sencillo, aunque Haraldsson (1984) <sup>[4.8]</sup> afirma que el mecanismo de cristalización resulta complicado por la presencia de diversos AG, las impurezas y la formación de cristales mixtos. Además, deben realizarse varias etapas de cristalización y separación para poder llegar a la pureza deseada.

Una vez definido el principio de separación a utilizar es necesario decidir qué método será el más adecuado para nuestro proceso, ya que existen varias posibilidades a la hora de cristalizar.

El proceso más antiguo y simple industrialmente es conocido como el prensado mecánico. En este método se realiza el enfriamiento lento para la obtención de cristales en forma de torta de los AG con mayor punto de fusión y los AG con menor punto de fusión ubicados en los huecos entre los cristales formados. Como el nombre del proceso lo indica, la separación de las fases formadas se da por medio de la aplicación de presión de 200 bares en prensas <sup>[4.8]</sup>.

El trabajo de Haraldsson <sup>[4.8]</sup> es un proceso que se realiza en forma discontinua ya que su automatización es difícil de llevar a cabo, lo que conlleva un alto costo de inversión y la utilización de pequeños caudales.

Hoy en día uno de los métodos más utilizados es la cristalización fraccionada, puede darse con solventes o en seco, es decir, sin la presencia del mismo. La cristalización fraccionada en seco actualmente es el método que más se lleva a cabo debido a que es un proceso económico y amigable para el medioambiente ya que no presenta efluentes nocivos, ni utiliza químicos. <sup>[4.9]</sup> El uso de solventes orgánicos tales como hexano o acetona se considera un proceso más eficiente ya que se pueden obtener fracciones sólidas de mayor pureza. Su uso se da principalmente cuando se quieren obtener compuestos de alta pureza y que el valor agregado de por lo menos uno de los productos sea lo suficientemente alto como para cubrir los costos de producción del mismo ya que incorporar un solvente implica su posterior separación (gasto energético). <sup>[4.10]</sup>

En este trabajo no solo se busca beneficiarse económicamente de la producción de AG de alta pureza sino, como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, se desea generar productos a partir de procesos cuyo impacto al medioambiente sea el menor posible.

Teniendo en cuenta este objetivo se decidió implementar la cristalización fraccionada en seco para poder realizar la separación de los AG saturados e insaturados.

### 4.1.3.1 Balances de masa para la cristalización

En el trabajo de Stein (1967)<sup>[4.11]</sup> se expone el diagrama de fases para el sebo de res, el cual representa la relación entre la fase rica en esteárico y la fase rica en oleico, en función de la temperatura de equilibrio. Nos referimos a la fase rica en oleico como la mezcla de los AG insaturados (oleico y linoleico), mientras que la fase rica en esteárico es la mezcla de los AG saturados (esteárico y palmítico). En la figura 4.23 se observan dos curvas donde la fase líquida es representada por el oleico técnico y la fase sólida por el esteárico técnico.

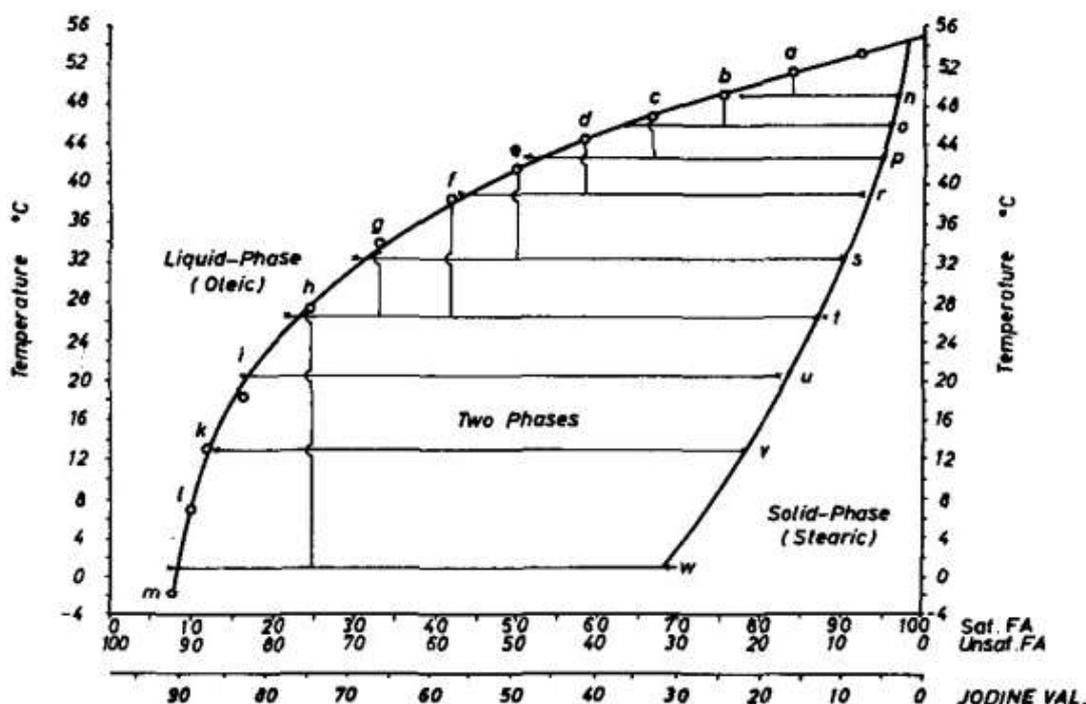


Figura 4.23. Diagrama de fase para sebo de res.

Inicialmente se tiene una alimentación con una composición de relación 29%/71% (aproximadamente) de AG saturados y AG insaturados respectivamente. En una primera instancia se buscó trabajar a una temperatura para la cual se obtienen las composiciones deseadas para cada uno de los compuestos, además se tuvo en cuenta una buena recuperación en las fracciones del esteárico y el oleico.

Como se observa, el diagrama de equilibrio representa justamente el equilibrio de fases de una forma sencilla, esquematizándolo como una mezcla binaria de AG saturados e

insaturados. Esto es necesario debido al elevado número de compuestos en la mezcla. Eckert K. A y sus colaboradores (2016) <sup>[4.12]</sup> han llegado a la conclusión de apoyar esta simplificación a raíz de los resultados de sus trabajos.

Para la resolución numérica se utilizó el programa Mathcad donde se graficaron los puntos de las curvas de equilibrio en función de la temperatura y se plantearon los balances de masa correspondientes cuyas composiciones en ambas fases varían dependiendo la temperatura de trabajo.

A continuación, se presentan las ecuaciones utilizadas para los cálculos utilizando la regla de palanca, donde “S” hace referencia a la fase sólida e “I” a la fase líquida. Definiendo la temperatura de cristalización se plantean dos ecuaciones para obtener los caudales de las fases sólidas y líquidas. Deben plantearse sólo 2 de las 3 ecuaciones que involucran al balance de masa globales, para no tener un sistema con ecuaciones dependientes.

Algunas simplificaciones debieron realizarse. Para ello se supuso que los AG se distribuirán de forma arbitraria de forma tal, que la relación de ácido esteárico y palmítico se mantenga igual en la fase sólida que en la alimentación. Se supuso lo mismo con la relación de oleico a linoleico. Por último, la suma de ácidos esteárico y palmítico da el total de AG saturados. En términos generales la presencia de TG en la corriente dificulta el tratamiento matemático, ya que estrictamente el equilibrio se verá afectado por la presencia de los mismos. Resulta complejo encontrar información en bibliografía sobre equilibrios de AG, y agregando la presencia de más componentes es aún más difícil.

Afortunadamente, si se observa el porcentaje de la corriente que los mismos representan, se puede afirmar que los mismos no afectarán significativamente el equilibrio de los AG, pudiendo utilizar el gráfico antes propuesto. No obstante, los TG deben ser incluidos en el balance de masa y para la resolución se supuso lo siguiente: Siendo que se encuentran en muy baja proporción y que el tamaño de las moléculas es diferente en comparación a los AG, nos enfocamos en el punto de fusión de los triglicéridos del sebo (37.4°C según Razali et al.<sup>[4.20]</sup>). Dado que los primeros dos cristalizadores trabajan a una temperatura inferior a la misma, se supone que los TG se van con la fase saturada; mientras que, en el tercer cristalizador, se supone que se quedan en la fase insaturada.

$$F = S + I$$

$$F \cdot x_{i0} = S \cdot x_{iS} + I \cdot x_{iI}$$

$$F \cdot (1 - x_{i0}) = S \cdot (1 - x_{iS}) + I \cdot (1 - x_{iI})$$

Dado que las composiciones obtenidas del diagrama de fase son una generalidad, es decir, no son específicas para la cantidad de cada AG, es necesario plantear más balances de masa para la obtención de las composiciones de cada AG.

$$F \cdot x_{ol} = I \cdot x_{oll} + S \cdot x_{olS}$$

$$x_{esS} + x_{paS} + x_{tgS} = x_S$$

$$F \cdot x_{es} = I \cdot x_{esI} + S \cdot x_{esS}$$

$$x_{esS} + x_{paS} + x_{liS} + x_{alS} + x_{tgS} = 1$$

$$F \cdot x_{li} = I \cdot x_{liI} + S \cdot x_{liS}$$

$$x_{esI} + x_{paI} + x_{liI} + x_{alI} = 1$$

$$F \cdot x_{tg} = S \cdot x_{tgS}$$

$$x_{esS} = 21.92 \cdot x_{pS}$$

$$x_{oS} = 11.87 \cdot x_{liS}$$

Cabe destacar que estos balances de masa son utilizados para los dos primeros cristalizadores, luego en el tercero, los TG se deberán agregar a los balances de la fase insaturada y se elimina de la fase saturada.

Finalmente se plantearon las expresiones para el porcentaje de recuperación de los productos deseados.

$$\% \text{ Recuperación}_{\text{ESTEÁRICO}} = \frac{S \cdot x_{EsS}}{F \cdot x_{EsF}} \cdot 100$$

$$\% \text{ Recuperación}_{\text{OLEICO}} = \frac{I \cdot x_{olI}}{F \cdot x_{olF}} \cdot 100$$

Donde:

- F: caudal de alimentación, [Kg/h].
- S: caudal de fase sólida, rica en AG saturados, [Kg/h].

- $I$ : caudal de fase líquida, rica en AG insaturados, [Kg/h].
- $x_{io}$ : composición másica de AG insaturados en la alimentación.
- $x_{il}$ : composición másica de AG insaturados en la fase líquida.
- $x_{iS}$ : composición másica de AG saturados en la fase sólida.
- $x_{oIS}$ : composición másica de ácido oleico en la fase sólida.
- $x_{esS}$ : composición másica de ácido esteárico en la fase sólida.
- $x_{liS}$ : composición másica de ácido linoleico en la fase sólida.
- $x_{paS}$ : composición másica de ácido palmítico en la fase sólida.
- $x_{tgS}$ : composición másica de triglicéridos en la fase sólida.
- $x_{oIl}$ : composición másica de ácido oleico en la fase líquida.
- $x_{esl}$ : composición másica de ácido esteárico en la fase líquida.
- $x_{liI}$ : composición másica de ácido linoleico en la fase líquida.
- $x_{pal}$  composición másica de ácido palmítico en la fase líquida.
- $x_{es}$ : composición másica de ácido esteárico en la alimentación.
- $x_{ol}$ : composición másica de ácido oléico en la alimentación.
- $x_{li}$ : composición másica de ácido linoléico en la alimentación.

Ya con el sistema de ecuaciones armado se procedió a buscar la temperatura para la cual cumpla el requisito de fracción másica y se obtenga un alto porcentaje de recuperación. Con una temperatura de 2°C se logró obtener una buena separación, aunque la composición del ácido esteárico no cumple con el requisito.

De los resultados obtenidos se concluyó que es necesario realizar otra etapa de cristalización, como han indicado varios autores, con el fin de obtener ácido esteárico de mayor pureza.

La corriente que se ingresará a un nuevo cristizador será la de AG saturados obtenida de la primera cristalización pues esa corriente necesita ser más pura. Utilizando los mismos balances de masa descritos anteriormente, pero con el nuevo caudal de entrada y nuevas composiciones se procedió a realizar la segunda cristalización. La nueva corriente de alimentación a diferencia de la inicial posee una relación mayor para los AG saturados. Observando el diagrama de fases para la cristalización de esta corriente se debe calentar la alimentación en el cristizador para poder realizar la separación.

Se encontró que a una temperatura de 26 °C se obtienen los valores óptimos, aunque los resultados indican que se necesitará otra etapa de cristalización, siendo así necesario tres cristalizaciones en total para llevar a cabo la operación. Una vez más se cristalizará la

corriente con los AG saturados. A continuación, se ven los resultados para esta tercera cristalización donde la temperatura óptima es de 42 °C.

Las tres corrientes líquidas de cada uno de los cristalizadores finalmente se unen de forma de no desperdiciar ninguna corriente. Las temperaturas de trabajo de los cristalizadores pudieron ser determinadas de forma óptima debido al programa armado utilizando Mathcad14, de forma de ir viendo cómo variaron las composiciones y recuperaciones de ácidos con solo establecer las temperaturas de cada equipo.

Para finalizar esta subsección, las tablas 4.17, 4.18 y 4.19 presentan un resumen de las corrientes de salida de cada cristalizador.

Tabla 4.17. Resumen de caudales de salida para cada cristalizador

	<i>Primer cristalizador</i>	<i>Segundo cristalizador</i>	<i>Tercer cristalizador</i>
<b>Caudal de la fase sólida [Kg/h]</b>	470.04	337.85	277.92
<b>Caudal de la fase líquida [Kg/h]</b>	935.49	132.19	59.93

Tabla 4.18. Resumen de las composiciones de las corrientes sólidas para cada cristalizador

	<i>Primer cristalizador</i>	<i>Segundo cristalizador</i>	<i>Tercer cristalizador</i>
<b>Ácido esteárico (fracción másica)</b>	0.658	0.83	0.902
<b>Ácido oleico (fracción másica)</b>	0.285	0.117	0.053
<b>Ácido linoleico (fracción másica)</b>	0.024	0.0098	0.0043
<b>Ácido palmítico (fracción másica)</b>	0.029	0.038	0.041
<b>TG (fracción másica)</b>	0.004	0.0056	-
<b>Total</b>	1	1	1

Tabla 4.19. Resumen de las composiciones de las corrientes líquidas para cada cristalizador

	<i>Primer cristizador</i>	<i>Segundo cristizador</i>	<i>Tercer cristizador</i>
<b>Ácido esteárico (fracción másica)</b>	0.081	0.216	0.498
<b>Ácido oleico (fracción másica)</b>	0.844	0.714	0.415
<b>Ácido linoleico (fracción másica)</b>	0.071	0.060	0.035
<b>Ácido palmítico (fracción másica)</b>	0.004	0.001	0.022
<b>TG (fracción másica)</b>	-	-	0.03
<b>Total</b>	1	1	1

Finalizado esto, se deben juntar todas las corrientes líquidas, para obtener finalmente la corriente rica en ácido oleico. A continuación, se detalla las corrientes de salida finales.

Tabla 4.20. Corrientes de salidas finales.

	<b>Caudal (kg/h)</b>	<b>Ácido esteárico (fracción másica)</b>	<b>Ácido oleico (fracción másica)</b>	<b>Ácido linoleico (fracción másica)</b>	<b>Ácido palmítico (fracción másica)</b>	<b>TG (fracción másica)</b>
<b>Salida Sólida</b>	277.91	0.902	0.053	0.0043	0.041	-
<b>Salida líquida</b>	1127.6	0.119	0.806	0.068	0.0055	0.00167

Finalmente, si se analiza la fracción total de recuperación de ambos compuestos se encuentra lo siguiente.

Tabla 4.21. Recuperaciones finales de compuestos.

<b>Recuperación de Ác. Esteárico (%)</b>	<b>Recuperación de Ác oleico (%)</b>
65.1	98.4

### 4.1.3.2 Diseño de cristalizadores

En esta sección se realizará el dimensionamiento de los cristalizadores que deberán ajustar a las condiciones impuestas en los balances de masa de cada una de las cristalizaciones.

Para poder desarrollar un modelo matemático que permita representar correctamente el comportamiento de un cristizador, algunos investigadores han propuesto expresiones basadas en un tipo de analogía a lo que sería una cinética química. El valor de la constante se determina experimentalmente y para ello se requiere de estudios a escala laboratorio. A su vez, cada mezcla de distinta composición que se desea cristalizar posee características diferentes (tamaño promedio de cristal, velocidad de cristalización, entalpía de cristalización, etc.), lo cual dificulta también la etapa de cálculo. Dado que en el presente proyecto se pretende realizar cálculos preliminares, se ha trabajado con un modelo simplificado para el dimensionamiento de cada cristizador.

Takuji et al. (2017) <sup>[4.13]</sup> deducen en su trabajo una serie de expresiones matemáticas relativamente sencillas que permiten calcular la velocidad de cristalización bajo ciertas suposiciones.

1. El equipo a utilizar consiste en un tanque con un cilindro interno rotatorio. Este cilindro interno es el que se encuentra a la temperatura de cristalización (si se desprecia el gradiente térmico en la capa sólida que se va depositando).
2. Se asume analogía entre transferencia de masa y de calor.
3. La velocidad de cristalización es constante. Esto implica que los cambios en el Reynolds y Nusselt son despreciables a medida que la cristalización ocurre.

Por la geometría del equipo utilizado por los autores del trabajo a escala de laboratorio, se puede intuir que los resultados de los cálculos a realizar serán conservativos, siendo que a nivel industrial los cristalizadores poseen un sistema de agitación que permite generar una eficiente transferencia de calor y masa.

Volumen de la capa sólida a cristalizar ( $V_s$ ), donde “S” es la masa de sólidos a cristalizar y  $\rho_s$  es la densidad de la fase sólida.

$$V_s = \frac{S}{\rho_s}$$

Volumen total ocupado por el cilindro interno y la capa sólida:

$$V_T = V_S + \pi \cdot \frac{D_{int}^2}{4} \cdot h$$

Expresión para el calor transferido en el sistema en cuestión:

$$q(t) = \frac{K_s \cdot Nu(t) \cdot (32 - 2)}{L(t)}$$

Con “Ks” la conductividad térmica de la capa sólida y “L” la longitud característica del sistema. Esta última no ha sido especificada por los autores, así que se ha calculado como “Área transversal/perímetro de transferencia de calor”. Si bien estrictamente dependen del tiempo de residencia de la mezcla, se asumen constantes en los cálculos.

Diámetro del cilindro de volumen “Vt”

$$d = \sqrt{\frac{V_T}{\pi \cdot \frac{h}{4}}}$$

Espesor de la capa sólida depositada

$$l = \frac{(d - D_{int})}{2}$$

Velocidad de cristalización

$$u = \frac{q(t)}{\rho_{Pc} \cdot \Delta H_f}$$

Longitud característica del sistema y números adimensionales utilizados:

$$L(t) = \frac{\left[ \pi \cdot \frac{D_{ext}^2}{4} - \pi \cdot \frac{D_{int}^2}{4} \right]}{\pi \cdot D_{int} \cdot h}$$

$$Re = L(t) \cdot \rho \cdot \frac{u}{\mu} \quad Pr = \frac{\mu \cdot Cp}{ks} \quad Nu(t) = 0.15 \cdot Re(t)^{0.5} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}$$

Si bien en las ecuaciones estrictamente se observa una dependencia del tiempo, ya se ha afirmado que para los cálculos esta dependencia no es tomada en cuenta.

Tabla 4.22. Propiedades de las corrientes de los cristalizadores.

	Primer cristalizador	Segundo cristalizador	Tercer cristalizador
<b>Densidad de fase sólida [Kg/m<sup>3</sup>]</b>	929	934	940
<b>Viscosidad [cp.]</b>	85	38	22
<b>Conductividad térmica [W/m.K]</b>	0.1257	0.1212	0.1191
<b>Capacidad calorífica [J/Kg.K]</b>	1832	1876	1892

El esquema de cálculo para cada cristalizador se basó en un esquema iterativo (Figura 4.24):

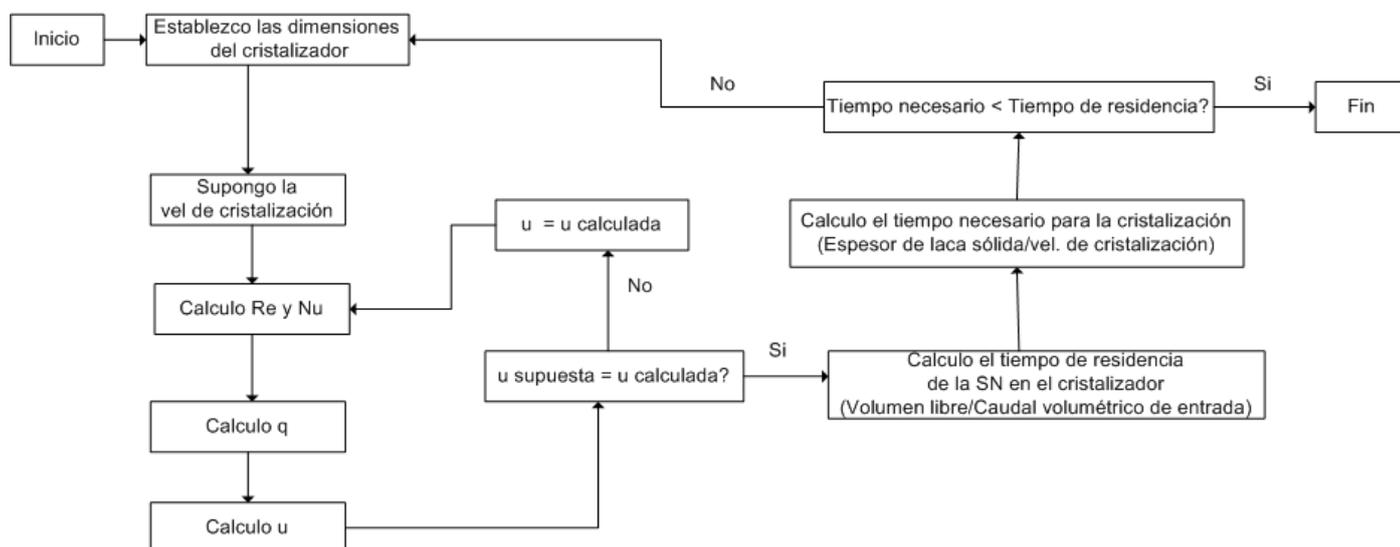


Figura 4.24. Esquema iterativo a resolver

Tabla 4.23. Características de diseño para los cristalizadores.

	Primer cristalizador	Segundo cristalizador	Tercer cristalizador
<b>Diámetro externo (m)</b>	3	1.5	1.3

<b>Diámetro interno (m)</b>	2.5	1.25	1.15
<b>Altura (m)</b>	4.7	3.85	4.1
<b>Volumen (m<sup>3</sup>)</b>	10.15	2.07	1.18
<b>Tiempo de residencia (h)</b>	5.88	3.81	3.09

En realidad, como ya se mencionó, los equipos industriales no están constituidos con la geometría de un doble cilindro concéntrico. No obstante, las dimensiones calculadas permiten obtener de forma conservativa el volumen libre necesario en el equipo. Desde ya al poder establecer 3 dimensiones posibles en el cristalizador, las soluciones para cada una de ellas son múltiples, pero el volumen necesario no cambia considerablemente.

### 4.1.3.3 Diseño de filtros rotativos

Luego de cada cristalización se debe realizar la separación física de las dos fases obtenidas en cada cristalizador, es por eso que se deben diseñar equipos para cumplir con este propósito.

Aunque la separación teórica de los AG saturados e insaturados se estableció en las etapas de cristalización, el proceso de separación física es de gran importancia ya que determina el rendimiento y la calidad de los productos.

Para poder tener en cuenta factores relacionados a eficiencias de filtrado a la hora de diseñar los equipos es necesario contar con datos experimentales. Como modo de simplificación y debido a la falta de datos se decidió trabajar de manera ideal, es decir conservando el rendimiento proveniente de la cristalización.

Los principales sistemas de separación que se presentan en las industrias son por medio de filtros rotativos, filtros centrífugos o filtros prensa, siendo esta última la opción más utilizada.

[4.10]

La elección del equipo se basó principalmente en el requerimiento de que este funcione de manera continua y que los costos sean mínimos. Teniendo en cuenta ambas disposiciones se descartó el uso de filtros centrífugos ya que este tipo de filtros presentan un alto costo operativo.

Aunque los filtros prensa presentan ser equipos con menores costos operativos y alta retención de sólidos, estos tienen como desventaja que al utilizarlos en operaciones continuas y con grandes volúmenes, se vuelven incosteables al momento de su ensamblado luego de su limpieza. Al compararlos con los filtros rotativos dejan de ser atractivos para el fin del proyecto puesto que este tipo de filtro no sólo posee un carácter continuo con una buena automatización, sino que permite el manejo de precipitados grandes y un bajo costo de mano de obra. Finalmente se procedió con el diseño de tres filtros rotativos para cada una de las cristalizaciones realizadas.

A continuación, se muestran las ecuaciones utilizadas para el dimensionamiento de los filtros rotativos. Los cálculos fueron realizados despreciando la resistencia del medio filtrante y suponiendo remoción total de la torta que se forma.

$$Q_v = \frac{(S - F)}{\rho_F} \quad S^s = \frac{\left(\frac{S}{\rho_S}\right)}{(F - S)} \quad R = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{D_p^2 \cdot \varepsilon^3} \cdot \mu$$

$$L_F = \frac{Q_v}{N \cdot \pi \cdot D_F \cdot \left(2 \cdot \frac{\Delta P}{R} \cdot \frac{S^T - S^S}{S^S} \cdot \frac{\alpha}{N}\right)^{0.5}}$$

Donde:

- F: caudal de alimentación al filtro.
- S: caudal de sólidos en la alimentación.
- $\rho_F$ : densidad de la alimentación.
- $\rho_S$ : densidad de la fase sólida.
- $Q_v$ : Caudal volumétrico de filtrado.
- $D_p$ : diámetro del cristal.
- $D_F$ : diámetro del filtro.
- $S^T$ : fracción en volumen de sólidos en la torta.

- $S^s$ : fracción en volumen de sólidos en la fase líquida.
- $\varepsilon$ : porosidad de la torta.
- $\Delta P$ : Vacío generado
- $\alpha$ : fracción sumergida.
- $L_F$ : longitud del equipo.

En los cálculos, debido a la falta de información se supuso una porosidad de lecho de valor típico,  $\varepsilon = 0.5$ . Además M. A. F. Domínguez et al<sup>[4.14]</sup> exponen que los cristales para la cristalización de lípidos por sí solos tienen un diámetro de  $4 \mu m$  aproximadamente. Por lo tanto, nunca se encuentran solos, sino que forman aglomeraciones de entre 100 y 200  $\mu m$ . Nuevamente, dada la falta de información se decidió extrapolar esta información para los AG, tomando como diámetro de cristales 150  $\mu m$ , el valor promedio del rango antes mencionado.

En la tabla 4.24 presenta los parámetros que se mantuvieron constantes para los tres equipos. Previo a los cálculos se debieron fijar ciertos valores operativos en base a valores base.

Tabla 4.24. Propiedades de las corrientes líquidas que entran a los filtros y variables operativas

	Filtro N° 1	Filtro N° 2	Filtro N° 3
<b>Viscosidad [cp]</b>	85	38	22
<b>Densidad [kg/m<sup>3</sup>]</b>	890	873.5	864.8
<b><math>\Delta P</math> [bar]</b>	-0.2	-0.1	-0.1
<b>Fracción sumergida</b>	$\pi/3$	$\pi/6$	$\pi/6$

Tabla 4.25: Parámetros

<b>Diámetro de partícula (Dp) [m]</b>	$150 \cdot 10^{-6}$
<b>Porosidad (<math>\varepsilon</math>)</b>	0.5
<b>Velocidad (N) [rev/h]</b>	10

Tabla 4.26. Disposiciones para cada filtro.

	Filtro N° 1	Filtro N° 2	Filtro N° 3
<b>Alimentación (F) [kg/h]</b>	1405.53	470.04	337.85
<b>Sólidos en la alimentación (S) [kg/h]</b>	470.04	337.85	277.92
<b>Diámetro del filtro (<math>D_F</math>) [m]</b>	0.75	0.2	0.15
<b>Longitud del filtro (<math>L_F</math>) [m]</b>	1.6	0.27	0.15

Debe quedar en claro que debido al elevado número de posibilidades en cuanto a las dimensiones y variables operativas los filtros presentados son solo algunos de los posibles. Se escogió una combinación de parámetros tal que las dimensiones finales de los filtros fueran lógicas.

## 4.2 Purificación de la glicerina

La purificación de la glicerina es una etapa crítica del proceso. Esto se debe a que ésta será la alimentación del reactor de hidrólisis y por las características del catalizador a utilizar no debe tener más de un 0.5% p/p de agua<sup>[4.15]</sup>. De lo contrario se corre riesgo de la desactivación del mismo tiempo relativamente corto.

A la salida de la torre de hidrólisis, el agua dulce puede ser purificada por diversos procesos. Dado que se estima que partes de los AG se solubilizan en la fase acuosa se planteó primero la factibilidad de utilizar un decantador (luego de disminuir la temperatura de la mezcla como se verá en el capítulo siguiente) para minimizar las pérdidas. Este equipo fue simulado mediante Unisim Design R460.1 como un separador de 3 fases. La recuperación simulada alcanza un 95% de recuperación de AG, concluyendo que este equipo puede ser utilizado satisfactoriamente para llevar a cabo una recuperación de AG.

Como etapa subsiguiente, se analizaron las diferencias en los puntos de ebullición del agua y de la glicerina. Para el agua el punto de ebullición a presión atmosférica es de 100 °C, mientras que para la glicerina es de 290 °C. Como se puede ver la diferencia de puntos de

ebullición es muy elevada a presión atmosférica por lo que se planteará una destilación a esta presión para evitar grandes consumos energéticos.

La corriente de interés que ingresa a la torre de destilación posee las siguientes características:

Tabla 4.27. Características de la corriente.

Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Caudal de agua (kg/h)	Caudal de glicerina (kg/h)	Caudal de Ácidos (kg/h)
114.8	200	1205.71	741.59	0.377

Como es acorde a un cálculo de destilación, en una primera etapa se realizó un cálculo preliminar mediante un método corto. Para ello se fijó una presión del reboiler de 150 kPa y 150 kPa de presión para el condensador (la caída de presión se supone nula ya que la destilación debería ser muy baja). Además, se impuso una recuperación de más del 99% del agua para evitar los problemas con el catalizador.

Para efectuar la simulación por el método riguroso se escogió utilizar un reflujo de 0.002 con 4 etapas ideales y un 99% de recuperación del agua. Los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios, siendo la convergencia del sistema instantánea.

Una vez más, para poder culminar con el diseño de la torre es necesario tener en cuenta cómo será las características constructivas (platos/relleno), la caída de presión, diámetros y eficiencias dentro de la torre.

El primer parámetro a definir es la característica constructiva de la torre. Según R. Brockmann<sup>[4.16]</sup> una forma conveniente de destilar la glicerina es por medio de una columna empacada, debido a las bajas pérdidas de carga que esta ofrece.

Es por ello que se optó por utilizar un relleno aleatorio del tipo IMPT<sup>®</sup> ofrecido por la empresa KOCH-GLITSCH<sup>[4.17]</sup>. El fabricante brinda en su catálogo diferentes opciones de tamaños, como se puede ver en la figura 4.25.

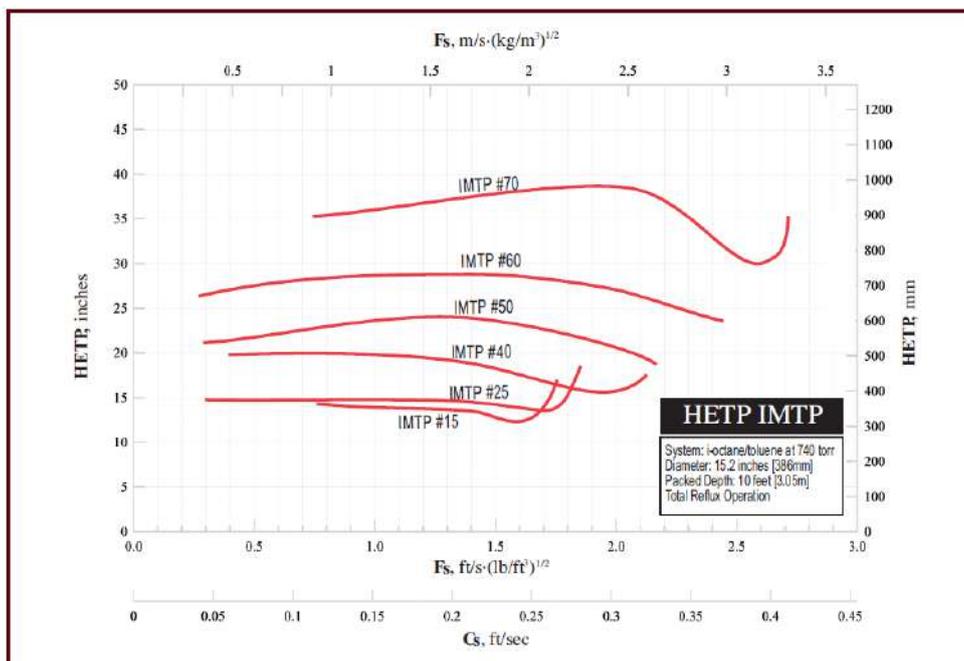


Figura 4.25. HEPT para diferentes modelos del empaque.

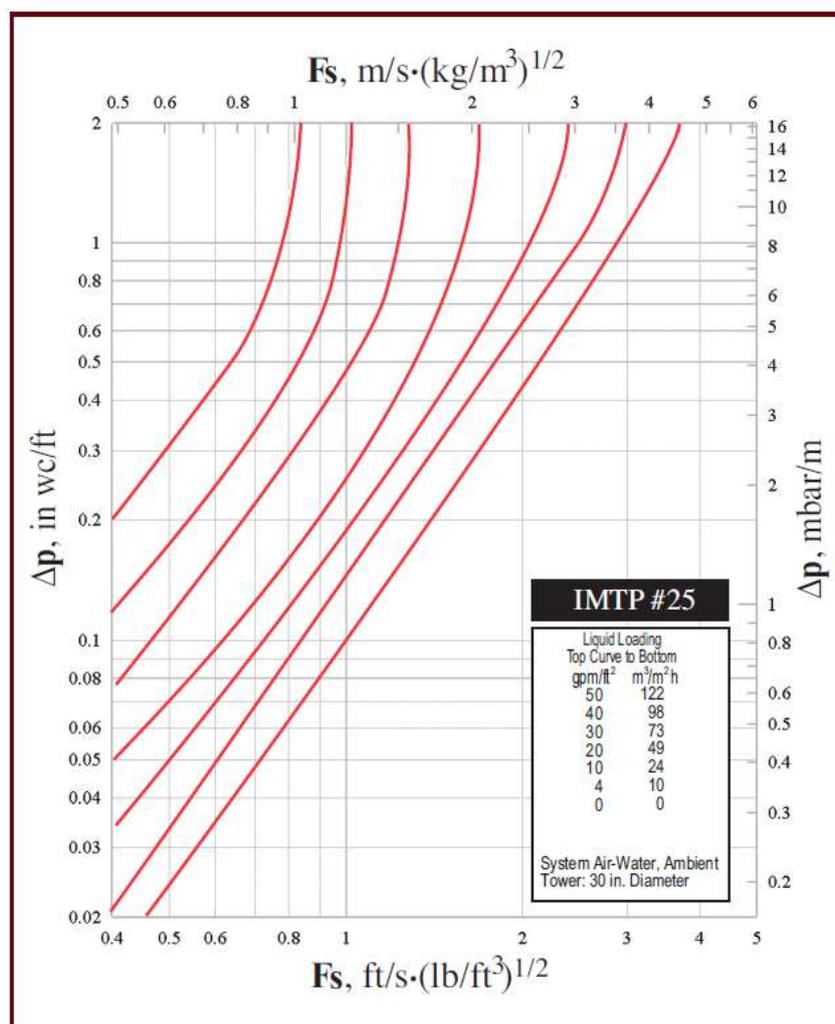


Figura 4.26. Caída de presión del empaque

Se seleccionó el modelo IMTP N°25 debido a que es el modelo que más eficiencia posee a costa de manejar menores caudales. Como ocurre en el caso actual, los caudales que se manejan no son altos, es por ello que se tomó esta decisión.

Los caudales de vapor y líquido dentro de la torre necesarios para calcular la caída de presión se dan en la tabla 4.28.

Tabla 4.28. Caudales y propiedades para tope y fondo de la torre.

	Caudal de líquido (m <sup>3</sup> /h)	Caudal de gas(m <sup>3</sup> /s)	Densidad del gas (kg/m <sup>3</sup> )
<b>Tope de la torre</b>	0.001	0.392	0.85
<b>Fondo de la torre</b>	3	0.363	1.31

El gráfico de la caída de presión posee parámetros de carga de líquido. De la tabla 4.28, observamos un caudal de líquido promedio de 1.5 m<sup>3</sup>/h. Para encontrar el valor de la caída de presión es necesario primero estimar el diámetro de la torre (ya que las paramétricas están definidas en caudal de líquido por área de la torre), es por ello que definir un valor de  $F_s$  es fundamental.

Dicho esto, se parte observando el gráfico de la HEPT donde se puede apreciar que para valores de  $F_s$  mayores a 1.5, para el empaque IMPT N°25 no es recomendable trabajar ya que comienza una zona de mayor sensibilidad. Por consiguiente, se propone trabajar con un  $F_s$  de 1.3 teniendo así un margen de seguridad apreciable. Con este valor ya definido y sabiendo que el caudal promedio de gas en la torre es de 0.377m<sup>3</sup>/s con una densidad promedio de 1.08 Kg/m<sup>3</sup>, es posible encontrar los demás parámetros de la torre.

Tabla 4.29. Parámetros de la torre.

$\Delta P$ (mBar/m)	F (Pa <sup>0.5</sup> )	Diámetro (m)	HEPT	Etapas Ideales	Altura del relleno (m)
1.5	1.3	0.5	0.38	4	1.52

Los caudales y composiciones de los diferentes compuestos de las corrientes de salida de la torre se encuentran resumidos en la tabla 4.29.

La destilación realizada resulta ser una operación sencilla y sin mayores complicaciones, es por estas razones que no se consideró importante mostrar los perfiles dentro de la torre.

Tabla 4.30. Caudales y composiciones para las corrientes de salida de la torre.

	Caudal total (Kg/h)	Agua (%p/p)	Glicerina (%p/p)	Ácidos (%p/p)
<b>Tope</b>	1197.16	99.993	0.0068	0.0002
<b>Fondo</b>	761.71	1.13	97.35	0.05

Para finalizar, en la siguiente figura se resumen todas las características del equipo.

DATOS GENERALES			
DENOMINACIÓN EQUIPO		Columna de destilación empacada	
DATOS DE OPERACIÓN			
	ENTRADA	SALIDA POR TOPE	SALIDA POR FONDO
FLUIDO	Agua Glicerina	Agua Trazas de glicerina	Glicerina Trazas de agua
CAUDAL [Kg/h]	1947.67	1197.16	750.51
TEMPERATURA [°C]	114.8	111.6	257.9
PRESIÓN [atm]	2	1.5	1.51
REFLUJO	0.002		
DATOS DEL RELLENO			
ETAPAS TEÓRICAS	4		
ETAPA DEL ALIMENTACIÓN	2		
TIPO DE EMPAQUE	IMTP N°25		
HETP [m]	0.38		
MÁXIMA INUNDACIÓN [%]	47		
PÉRDIDA DE CARGA (mbar/m)	1		
DATOS DE DISEÑO			
MATERIAL CARCASA	316 SS	VOLUMEN INTERIOR [m <sup>3</sup> ]	0.3
NORMA DE DISEÑO	ASME	POSICIÓN	vertical
GEOMETRÍA DEL CUERPO	Cilíndrico	PRESIÓN DEL CONDESADOR (kPa)	150
ALTURA TOTAL [m]	1.52	TEMPERATURA DEL CONDENSADOR (°C)	111.6
DIÁMETRO INTERNO [m]	0.5	PRESIÓN DEL REBOILER (kPa)	151
ESPESOR TOTAL [mm]	6	TEMPERATURA DEL REBOILER (°C)	257.9

Figura 4.27. Características generales del equipo de destilación de glicerina

Como se puede notar, la concentración de agua es superior al 0.5%, valor máximo permitido para evitar problemas con el catalizador. Debido a que esta corriente se debe mezclar con la de triglicéridos, la concentración de agua cae, pero esta es superior al 0.5% admitido. Es por ello que se propone un pequeño separador flash luego de la torre de destilación a presión atmosférica.

En la tabla 4.31 se detallan las corrientes de salida del separador, luego de una descompresión de 0.5 bar en la corriente de fondo de la torre de destilación.

Tabla 4.31. Caudal total de las corrientes de salida del separador.

	Caudal Total (Kg/h)	Agua (%p/p)	Glicerina (%p/p)	Ácidos (%p/p)
<b>Corriente de Tope</b>	11.67	26.27	73.45	0.28
<b>Corriente de Fondo</b>	750	0.74	97.77	0.08

Como se puede observar aún el requisito no se cumple, pero esto no es problema ya que al unir esta corriente con la de triglicéridos, la concentración de agua en la corriente final cae a 0.5% p/p, valor aceptable para realizar la reacción de transesterificación.

### 4.3 Decantador de glicerol

Como se planteó en capítulos pasados, el glicerol ingresa en exceso al reactor de glicerólisis. Para efectuar su recuperación es necesario diseñar un equipo que permita realizar dicha tarea para poder reutilizar el reactivo.

Una forma económica y sencilla de separar 2 líquidos con diferentes densidades es mediante una simple decantación. El flujo de 2 líquidos inmiscibles se caracteriza por consistir en una fase dispersa y en otra continua, donde la fase dispersa se encuentra en forma de gotas. Esta característica permite separar ambos fluidos fácilmente.

En específico, para el caso que se trata a continuación, este método resulta ampliamente beneficioso dada la elevada diferencia de densidades entre las dos fases que se forman luego de la glicerólisis. Debe tenerse en cuenta también el equilibrio de solubilidad que se forma entre ellas. La fracción de una fase que es soluble en la otra resulta irre recuperable con un decantador. Lo que se busca separar aquí será la glicerina residual de la reacción del resto

de la mezcla. Un compuesto que resulta parcialmente soluble en la glicerina son los MG. Con el fin de minimizar la pérdida del mismo a la salida del reactor se disminuye la temperatura de la corriente de proceso, disminuyendo las pérdidas por solubilidad. La temperatura de trabajo en esta separación sería de 90°C.

A la hora de calcular el tamaño del separador es necesario tener en cuenta 2 fenómenos que ocurren dentro del equipo. La primera etapa consiste en la decantación propiamente dicha, es decir el tiempo en que las gotas de fase dispersa se separan de la fase continua.

La segunda consiste en el tiempo de coalescencia de la fase dispersa.

En un principio es necesario definir qué fase será la dispersa y cuál la continua. H.Silla<sup>[4.18]</sup> brinda un criterio muy útil para dilucidar este inconveniente (Tabla 4.32).

Tabla 4.32. Fase dispersa y continua según el valor de  $\theta$ .

$\theta$	Resultado
<0.3	Fase ligera seguramente sea la dispersa
0.3-0.5	Fase ligera probablemente sea la dispersa
0.5-2	Posible inversión de fase (peor caso)
2-3.3	Fase pesada probablemente dispersa
>3.3	Fase pesada seguramente dispersa

El parámetro  $\theta$  se obtiene de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{Q_L}{Q_H} \cdot \left( \frac{\rho_L \cdot \mu_H}{\rho_H \cdot \mu_L} \right)^{0.3}$$

Donde

- $Q_L$  es el caudal volumétrico de la fase ligera
- $Q_H$  es el caudal volumétrico de la fase pesada
- $\rho_L$  es la densidad de la fase ligera
- $\rho_H$  es la densidad de la fase pesada
- $\mu_L$  es la viscosidad de la fase ligera

- $\mu_H$  es la viscosidad de la fase pesada

Este parámetro resulta de 2.3, diciendo que la glicerina sea probablemente la fase dispersa. Para los cálculos se asumirá que efectivamente se cumple lo anterior.

Además H.Silla<sup>[4.18]</sup> brinda un criterio sobre los efectos negativos que pueden ocasionar regímenes turbulentos en el sistema. Dicho criterio se muestra en la tabla 4.33.

Tabla 4.33. Efecto según el número de Reynolds

Número de Reynolds	Efecto
<5000	Pequeños problemas
5000-20000	Algunos obstáculos
20000-50000	Serios problemas de separación
>50000	Inseparable

Para finalizar H.Silla<sup>[4.18]</sup> discute sobre el tamaño de las gotas de la fase dispersa, llegando a la conclusión que es muy difícil crear una correlación para estimar de forma precisa el tamaño de la burbuja. Es por ello que el autor recomienda un tamaño de 150 micrómetros como un valor recomendado para este tipo de sistemas.

A continuación, se realizan los cálculos para el dimensionamiento de un decantador. Primero se determina el diámetro del decantador seteando un Re máximo deseado. H. Silla<sup>[4.18]</sup> utiliza un Re de 10.000 en sus cálculos. Silla toma este valor como el límite máximo que se permitirá en el equipo, ya que a mayor turbulencia la operación no da buenos resultados.

En este trabajo se ha optado por dejar el Re como una variable dependiente, y luego seleccionar las dimensiones del equipo que permitan trabajar en condiciones óptimas.

$$D_L = \frac{8 \cdot F_L}{(\pi + 2) \cdot \mu_L \cdot Re}$$

$$D_H = \frac{8 \cdot F_H}{(\pi + 2) \cdot \mu_H \cdot Re}$$

Donde “F<sub>L</sub>” se refiere al caudal másico de la fase ligera, “F<sub>H</sub>” se refiere al caudal másico de la fase pesada, “D<sub>L</sub>” es el diámetro del decantador basándose en la fase ligera y “D<sub>H</sub>” es el diámetro del decantador basándose en la fase pesada. De estos dos diámetros obtenidos se escoge el más grande para obtener un diseño conservador. Puede demostrarse que para nuestro sistema “D<sub>L</sub>” es mayor a “D<sub>H</sub>”.

Si se asume Régimen de Stokes y gotas rígidas, entonces la velocidad de decantación de la fase dispersa es:

$$v_d = g \cdot D_G^2 \cdot \frac{(\rho_d - \rho_c)}{18 \cdot \mu_L}$$

Donde el subíndice “d” hace mención a la fase dispersa y el subíndice “c” hace mención a la fase continua.

La velocidad de la fase dispersa es

$$V_d = \frac{8 \cdot \left( \frac{F_H}{\rho_d} \right)}{\pi \cdot D_L^2}$$

La longitud del decantador necesaria para la decantación es de

$$L_s = \frac{V_d \cdot D_L}{2 \cdot v_d}$$

El espesor de la capa de dispersión es

$$H_d = 0.1 \cdot D_L$$

El tiempo de residencia de las gotas por la capa de dispersión es:

$$t_r = \frac{D_L}{2 \cdot v_d}$$

$$A_t = \frac{2 \cdot F_H \cdot t_r}{\rho_H \cdot H_d}$$

La longitud del decantador para la capa de dispersión es

$$L_d = \frac{A_t}{D_L}$$

Finalmente, la longitud final del decantador es de

$$L = L_d + L_s$$

Escoger adecuadamente el Re máximo admisible dentro del decantador es vital para definir un equipo de dimensiones coherentes. Para ello se ha graficado el diámetro y largo total del decantador como función del Reynolds (Figura 4.28). H. Silla también menciona que es preferente un equipo con una relación Largo/Diámetro de 5 o cercano. A continuación, se muestran los gráficos encontrados en función del número de Reynolds.

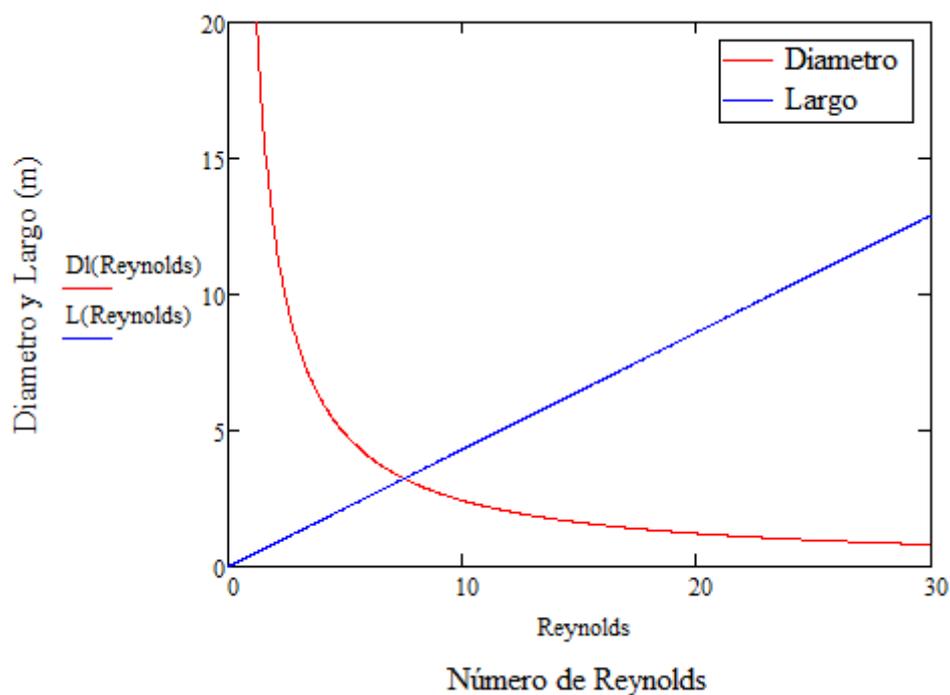


Figura 4.28. Dimensiones del equipo en función del Re admisible.

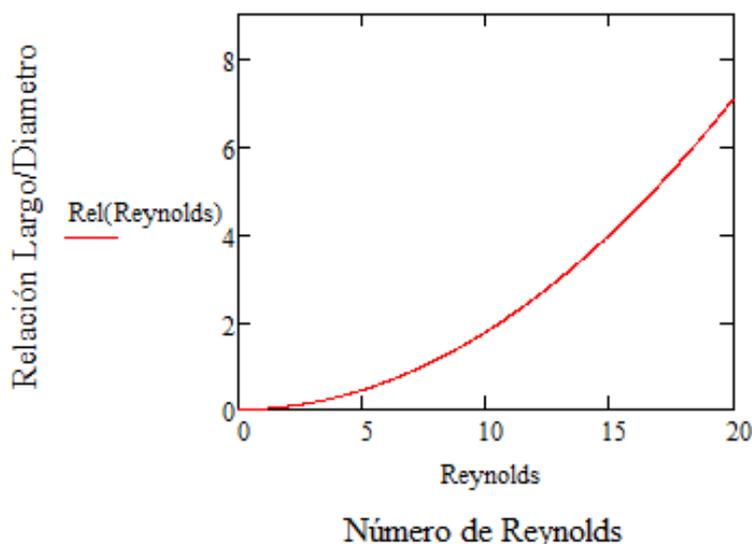


Figura 4.29. Relación L/D para el decantador.

Como se observa del gráfico anterior, para obtener una relación de 5, el Re máximo debe ser de 17. Fijando esto, se obtiene un decantador de 1.5 m de diámetro por 7.5 m de largo. Es notable cómo en este proceso de separación se buscan regímenes de flujo laminares, de forma de lograr una buena eficiencia de separación.

Una vez finalizada la decantación, se asume que, debido al elevado tiempo de residencia, las dos fases alcanzan el equilibrio de solubilidad. Se sabe que el MG debe ser más soluble que el DG, y este a su vez más soluble que el TG por la estructura de la molécula.

Unisim Design es una herramienta muy útil, pero posee sus limitaciones. Al incorporar compuestos hipotéticos, muchas veces no logra estimar correctamente equilibrios o separaciones. La opción correcta sería plantear el equilibrio termodinámico igualando potenciales químicos de las fases para así estimar la solubilidad de los compuestos. Esto requeriría a su vez de otros datos también complejos de hallar, y la relación costo-beneficio no es satisfactoria.

En bibliografía es sumamente complejo hallar información relacionada a la solubilidad en este tipo de sistemas. Se encontró que la solubilidad de la glicerina es de un 10% en base a MG y DG a 90°C (temperatura la cual se hace la decantación), junto con algunos resultados que han sido citados en el capítulo 2. En la siguiente tabla se detallan las corrientes resultantes si se tienen en cuenta dichos resultados. <sup>[4.21][4.22]</sup>

Tabla 4.34. Corrientes para la decantación.

	Caudal (kg/h)	MG (%p/p)	DG (%p/p)	TG (%p/p)	Glicerina (%p/p)	Agua (%p/p)	Ácidos (%p/p)
<b>Corriente de entrada</b>	2207.94	0.408	0.252	0.074	0.248	0.005	0.013
<b>Corriente rica en MG</b>	1795.02	0.5	0.309	0.092	0.082	-	0.017
<b>Corriente rica en glicerina</b>	412.92	0.002	-	-	0.97	0.028	-

## 4.4 Centrifugación

Luego del proceso de decantación se puede observar que la concentración de glicerina es de un 8.2%, mientras que la concentración de AG es de un 1.7%. El ANMAT<sup>[4.24]</sup> pone un valor límite a la concentración de estas especies. Para el caso de los AG pone un límite de 3% medido en base de jabones, es decir la totalidad de los ácidos presentes. Mientras que, para el glicerol libre, fija un máximo de 3%.

Para el primer caso, nuestro producto está dentro de las especificaciones, por lo que no será necesario retirar más AG. Con respecto a la glicerina, el límite se supera en gran medida, siendo necesario colocar otra etapa de purificación extra.

Es por ello que se propone utilizar una centrifugación como último paso para asegurar la separación de componentes, lo cual se ve confirmado por los trabajos de Eaves et al<sup>[4.23]</sup>. El autor realizó una serie de estudios sobre la centrifugación en continuo de diferentes mezclas de MG y glicerina. En él se concluye que luego de una centrifugación a 12000 RPM la concentración final de glicerina en la fase rica en MG es de 1.54%, mientras que en el producto de fondo es 92.4%. Las corrientes resultantes de la centrifugación se detallan en la siguiente tabla:

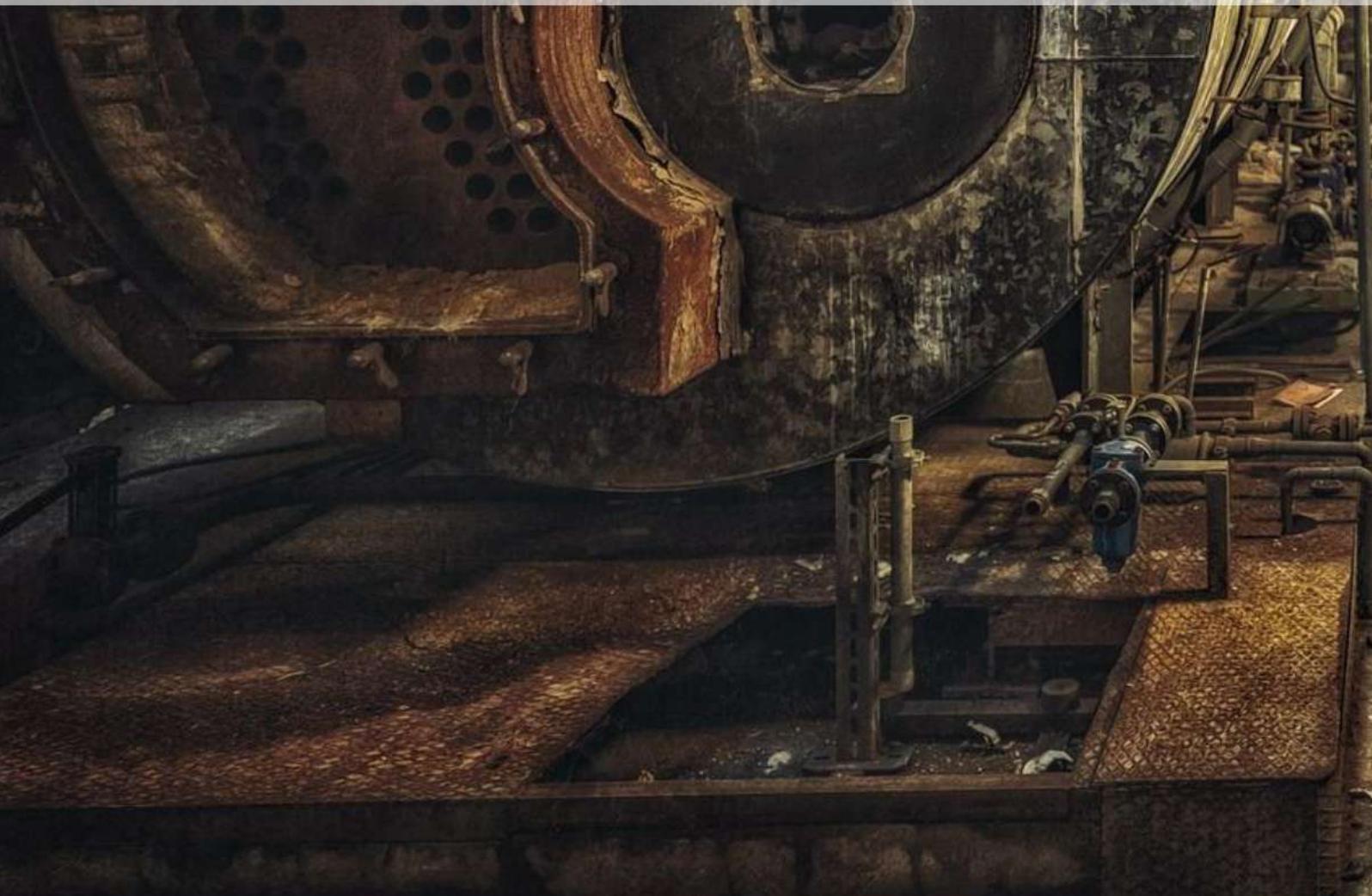
### 4.35. Corrientes para la centrifugación.

	Caudal (kg/h)	MG (%p/p)	DG (%p/p)	TG (%p/p)	Glicerina (%p/p)	Agua (%p/p)	Ácidos (%p/p)
<b>Corriente de entrada</b>	1795.02	0.5	0.309	0.092	0.082	-	0.017

<b>Corriente rica en MG</b>	1663.19	0.535	0.334	0.098	0.0154	-	0.018
<b>Corriente rica en glicerina</b>	131.82	0.076	-	-	0.924	-	-

# **CAPÍTULO 5**

## **INTEGRACIÓN ENERGÉTICA Y EQUIPOS AUXILIARES**



## Objetivos

- Analizar la posibilidad de integración energética.
- Diseñar la red de intercambio de calor y estimar las áreas de transferencia.
- Diseñar/seleccionar los sistemas auxiliares de calentamiento y/o enfriamiento.
  - ❖ Calderas (especificar caudal de vapor y temperaturas requeridas).
  - ❖ Sistemas de refrigeración (definir refrigerante, presiones de operación, caudal de refrigerante).
- Definir qué equipos/sistemas auxiliares se requieren.
- Seleccionar/dimensionar los equipos auxiliares más importantes.

### 5.1 Introducción

A lo largo del desarrollo del presente proyecto se han realizado múltiples diseños referidos a las distintas operaciones que se necesitaran para transformar nuestra materia prima en distintos productos con valor agregado. Cada uno de estos equipos representa una o múltiples operaciones que se llevan a cabo.

Hasta el momento las condiciones térmicas a la que las mismas eran realizadas fueron definidas de una forma más “cualitativa”, sin entrar en detalles sobre los intercambiadores necesarios para alcanzar dichos requisitos. Al tener en cuenta la planta en su totalidad no es sorprendente encontrar que tendremos secciones de la misma a altas temperaturas, y zonas a bajas temperaturas. ¿Pueden aprovecharse estas corrientes de proceso para calentar/enfriar otras corrientes dentro de la planta? Esta temática ha sido raíz de múltiples estudios a lo largo de los años, generando distintos métodos para efectuar este arduo análisis.

Considerando que el gasto energético representa una gran parte de los costos de operación, es conveniente minimizarlos de forma de aumentar la rentabilidad esperable (la cual se evaluará en el siguiente capítulo). A su vez se buscará minimizar la cantidad de equipos estáticos cuando sea posible, disminuyendo así también la inversión fija.

Para finalizar esta breve introducción, a lo largo de las siguientes subsecciones se irán seleccionando/especificando los equipos auxiliares (bombas críticas, prensa, filtros, entre

otras) que han quedado sin definir en capítulos anteriores (y también otros equipos nuevos como se verá más adelante).

## 5.2 Integración energética

La integración energética es un pilar fundamental a la hora del diseño de un proceso productivo. Muchas veces el éxito o el fracaso de un proyecto está relacionado con el buen aprovechamiento de las corrientes de energía dentro del proceso. Es por ello que se le debe proporcionar especial atención y dedicar el tiempo necesario para obtener los mejores resultados.

En la mayoría de los casos en un proceso productivo existen corrientes a ser enfriadas y otras que necesitan ser calentadas. Es por ello que se debe analizar la posibilidad de utilizar estas corrientes para intercambiar energía y así evitar la implementación de corrientes auxiliares innecesarias. Como se ha de esperar, a mayor cantidad de corrientes auxiliares mayor será el gasto económico y por consiguiente se pone en riesgo la rentabilidad del proyecto.

Para facilitar el cálculo, seleccionar más fácilmente que corrientes intercambiaran energía, y poder realizar un análisis más robusto, se han diseñado diversos métodos que permiten observar a simple vista si es posible o no la integración energética. Entre los mismos se distingue el método PINCH, el cual permite obtener en un mismo gráfico dos curvas superpuestas. Una curva correspondiente a las corrientes “calientes de la planta” y otra correspondiente a las corrientes “frías”. Usualmente este gráfico se denomina “curvas compuestas” y se representa en un gráfico del tipo 2D (en el eje “y” se representan las temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$  o  $\text{K}$ ) de entrada y salida de cada corriente, y en el eje “x” la entalpía de las mismas ( $\text{kW}$  o  $\text{kJ/h}$ )).

Para llevar a cabo lo anterior también debe especificarse cuánto es la diferencia de temperatura mínima que se quiere (o en otras palabras, en cuanto se desea que las curvas se separen respecto al eje “y”). Este punto de mayor acercamiento se llama punto PINCH y físicamente representa el punto de la planta donde se hace más difícil intercambiar calor. Existen múltiples recomendaciones sobre qué valor tomar para dicha diferencia de temperatura, siendo el más utilizado  $10^{\circ}\text{C}$  para mantener una fuerza impulsora razonable.

La principal utilidad de representar estas curvas es observar rápidamente si se necesita una fuente de calor externa o un sumidero de calor externo. El procedimiento para llevar adelante la construcción de la gráfica es largo y sumamente tedioso si se optara por hacerlo a mano:

1. Debe listarse todas y cada una de las corrientes que se deseen incluir en el análisis.
2. Clasificar dichas corrientes en “Frías” o “Calientes”. Una corriente fría es aquella que debe ser calentada, y viceversa.
3. En el listado se debe incluir la temperatura de entrada y salida de cada corriente, junto con la variación entálpica (calor) que dicha corriente cede o recibe.
4. Graficar una curva para las corrientes frías, donde cada corriente tiene forma de recta de pendiente m.cp .
5. Extraer conclusiones y proponer una red de intercambiadores de calor.

Afortunadamente, existen softwares que simplifican esta tarea, como pueden ser el programa “*Hint*” o el “*Online Pinch Analysis Tool*”. Por supuesto la red de intercambiadores sigue siendo tarea del diseñador, y si bien ambos programas permiten realizar los cálculos, se han encontrado diversos problemas a la hora de llegar a dicho punto. En base a lo anterior, las redes de intercambiadores se propusieron y se comprobaron a mano.

Debe quedar claro que alcanzar la red intercambiadores óptima requiere de mucho tiempo y esfuerzo. Lo que se presenta a continuación es el resultado de la red se ha considerado la que más se acerca a ese óptimo energético. No se considera relevante incluir todas las opciones investigadas, sino que solo se mostrará la opción más viable a fines prácticos.

## 5.2.1 Análisis PINCH

Para comenzar con el análisis PINCH es necesario listar las corrientes que se tienen y clasificarlas (Tabla 5.1 y 5.2).

Tabla 5.1. Corrientes calientes de la planta.

	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de salida (°C)	$\Delta H$ (Calor, kW)
<b>Corriente 32</b>	160.7	73.6	445.9
<b>Corriente 34</b>	210.9	43	146.2

<b>Corriente 20</b>	250	169.6	152.7
<b>Corriente 42</b>	240	90	233.2
<b>Corriente 37</b>	111.4	111.4	726.7
<b>Corriente 27</b>	223.7	143.7	5.07

Tabla 5.2. Corrientes frías de la planta. [5.26]

	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de salida (°C)	$\Delta H$ (Calor, kW)
<b>Corriente 41</b>	152.8	240	152.7
<b>Corriente 51</b>	2	46	31
<b>Corriente 53</b>	26	52	23
<b>Corriente 2</b>	18	100	1701

Cada corriente corresponde a una etapa distinta del proceso, y sería complejo explicar en palabras que corriente corresponde a que parte. Por ello, adjunto a este trabajo se encontrará el diagrama final de la planta propuesta, indicando en el mismo cómo interactúan las corrientes entre sí. Los intercambiadores se encuentran numerados acorde a la numeración que se encuentra más abajo en este capítulo.

Las corrientes “51” y “53” representan a los cristales que salen de un cristalizador y deben fundirse antes de ingresar a nueva etapa. La mezcla de AG presente en estas corrientes dificulta el cálculo preciso del calor que se debe entregar (la fusión de estos cristales no es isotérmica según se observa en el diagrama de equilibrio del capítulo 4). Tampoco resulta viable utilizar el simulador UNISIM Design debido a que el mismo no es ideal para trabajar con sólidos. Esto último fue notorio debido a que el calor calculado por el mismo era bastante menor a cualquiera de los calores de fusión de los ácidos puros.

En vista de lo anterior se propuso estimar el calor de la siguiente forma. Se procedió a buscar en bibliografía los calores de fusión del ácido esteárico y del ácido oleico (componentes mayoritarios en las corrientes “51” y “53”). Luego para estimar el calor de fusión de la mezcla se realizó un promedio ponderado de los mismos teniendo en cuenta la presencia relativa de

cada componente. Finalmente, para tener en cuenta posibles efectos no considerados a este valor se le adiciono un 10% y se multiplicó por el caudal de la corriente correspondiente. Los valores que aparecen en la tabla 5.2 son el resultado de lo explicado anteriormente.

En cuanto a la corriente “2” (entrada de grasa vacuna a la fundidora); el calor que es necesario brindarle se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Q_{fundidora} = F_{sebo} \cdot \left( \int_{18^{\circ}C}^{T_f} C_{p_{sebo,sol}} dT + \Delta H_{fus,sebo} + \int_{T_f}^{100^{\circ}C} C_{p_{sebo,liq}} dT \right) + F_{H_2O} \cdot \left( \int_{18^{\circ}C}^{100^{\circ}C} C_{p_{H_2O,liq}} dT + \Delta H_{eb} \right)$$

Una simplificación que debió realizarse es que el chicharrón posee una capacidad calorífica similar a la del sebo, ya que su valor no pudo ser encontrado en bibliografía. “F<sub>Sebo</sub>” es el caudal másico de entrada de grasa y “F<sub>H<sub>2</sub>O</sub>” es el caudal de agua que viene con el sebo.

Utilizando la herramienta “Online PINCH analysis tool” se obtuvo la siguiente curva compuesta. En el análisis de integridad energética se han dejado afuera los siguientes equipos.

1. **Reactor de hidrólisis.** Debido a las altas temperaturas y presiones que maneja, se ha decidido proveer el calor directamente con vapor de caldera.
2. **Reactores de glicerólisis:** Debido a las altas temperaturas que se manejan, se ha decidido lo mismo que se mencionó para la hidrólisis.
3. **Los reboilers de las torres de destilación:** Por las mismas razones que se han mencionado anteriormente.

Una vez aclarado este apartado, se procedió cargar las corrientes en el software online y se decidió utilizar un  $\Delta T$  min de 10°C para realizar el análisis. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.1.

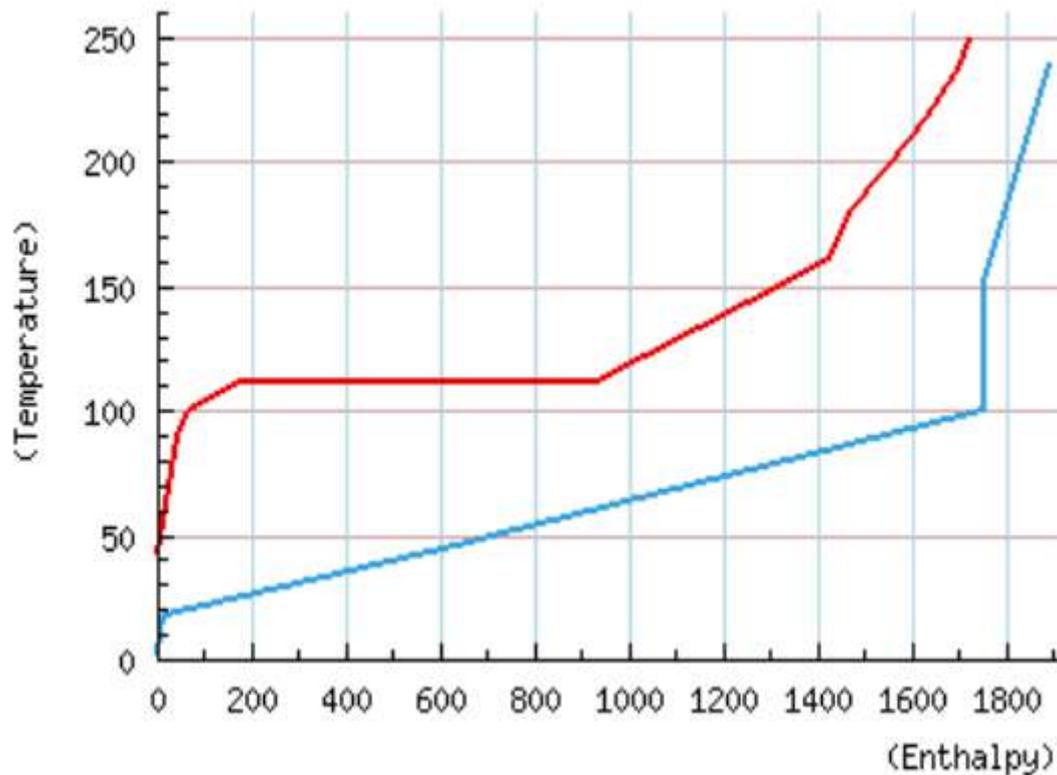


Figura 5.1. Gráfico PINCH (Curvas compuestas) para la planta propuesta.

Si bien no se desprende rápidamente la conclusión, será necesario un servicio auxiliar para refrigerar parte de las corrientes calientes. Esto se debe a que como se explica más abajo, a la hora de realizar la red más eficiente de intercambiadores que sean factibles, quedan corrientes calientes a ser enfriadas. La opción que se ha considerado más viable para esto es la instalación de una torre de enfriamiento que permita mantener gran parte del agua en un ciclo “cerrado” (estrictamente hay que reponer agua de forma constante debido a la evaporación que se genera en el equipo). Esto se abordará con más detalle un poco más adelante en el capítulo.

La segunda conclusión (la cual no es sorprendente) es que efectivamente puede realizarse una integración energética. Esto se evidencia ya que existen rangos del gráfico en los cuales las curvas se superponen.

A continuación, se deben plantear las posibles redes de intercambiadores de calor para el sistema. Como se mencionó anteriormente, si bien el software utilizado ya trae incorporada una herramienta para ello, tiene sus limitaciones. Por ejemplo, muchas de las corrientes que se utilizaron en el análisis no intercambian calor sensible o latente por separado. La mayoría de las veces es una mezcla de ambos.

Es fácilmente visible en el gráfico del análisis PINCH, que el método considera a cada cambio entálpico de cada corriente como una recta de pendiente "m.cp"; lo que puede generar conclusiones erróneas y llegando a plantear inclusive un intercambiador que no puede utilizarse ya que las temperaturas de las corrientes se cruzan (si se utiliza las opciones que vienen definidas por los softwares) . Además, suponiendo que el intercambio sea posible, existen limitaciones físicas en los equipos, por ejemplo, en los límites de presión que soportan. Este fue el caso que se tuvo con la fundidora de sebo (no se han encontrado equipos que soporten más de 10 bares). Por todo ello se decidió plantear y VERIFICAR la factibilidad de las redes de intercambiador a mano, a modo de prueba y error hasta lograr minimizar la cantidad de intercambiadores de calor y los requisitos energéticos.

La red de intercambiadores final se encuentra a continuación:



Figura 5.2. Intercambiador 1.

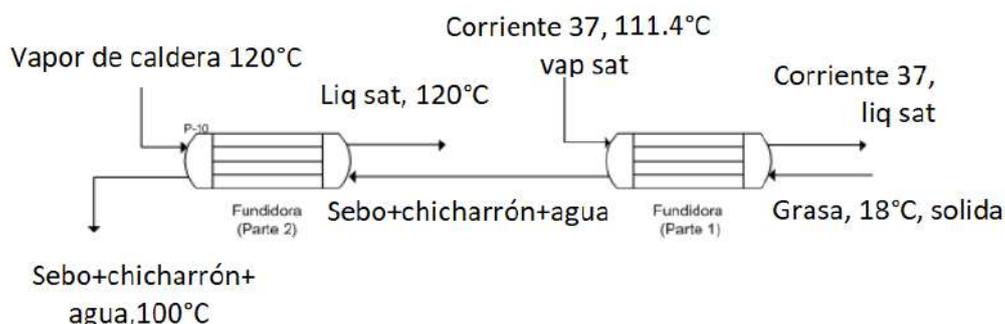


Figura 5.3. Serie de fundidoras.

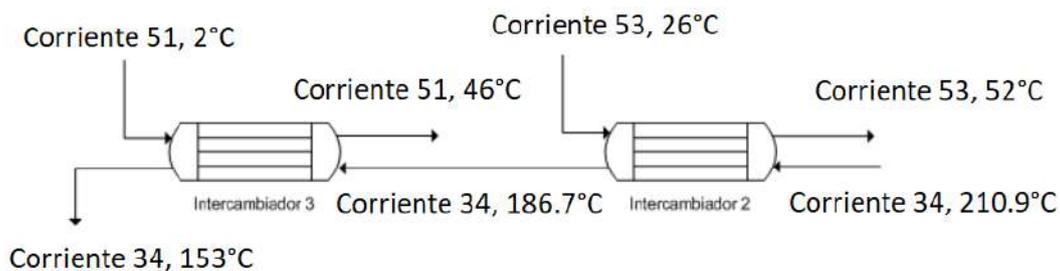


Figura 5.4. Intercambiadores 2 y 3.



Figura 5.5. Intercambiador 4.



Figura 5.6. Intercambiador 5.



Figura 5.7. Intercambiador 6.



Figura 5.8. Intercambiador 7.

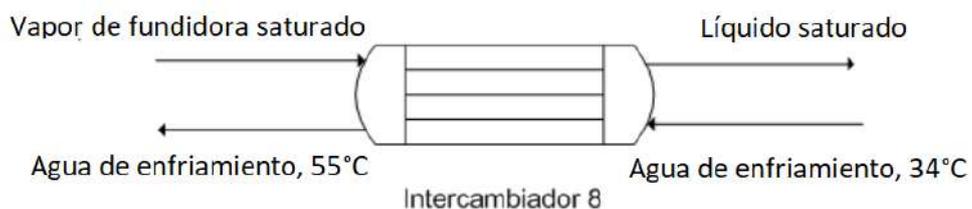


Figura 5.9. Intercambiador 8.

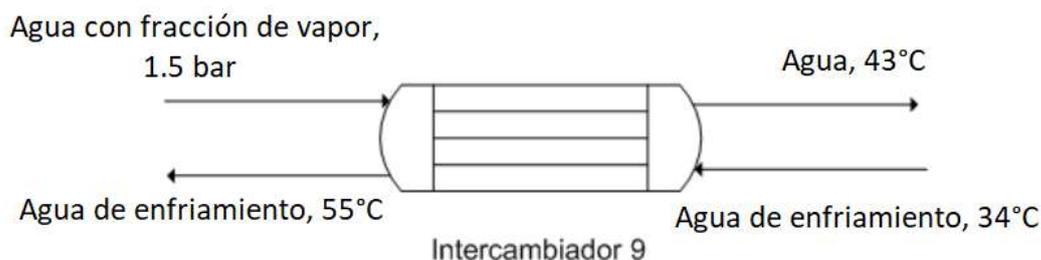


Figura 5.10. Intercambiador 9

El intercambiador N° 8 debe existir ya que en la fundidora se evaporan 1800 Kg/h de agua (aproximadamente). Soltarlo a la atmósfera no es viable desde un punto de vista económico o ambiental. Tampoco puede utilizarse en la planta para calentar alguna corriente (se trabaja a mayores temperaturas de 100°C en casi toda la planta). Por ello se ha decidido condensar esta corriente y luego utilizarla como agua de reposición en donde sea necesario. Más adelante se profundizará un poco más sobre estas cuestiones.

El intercambiador “9”, por otra parte, también debe existir debido a que parte de la corriente de agua que se recircula al reactor de hidrólisis contiene una fracción de vapor; generando que la compresión sea sumamente costosa. Como alternativa se propone condensar y subenfriar esta corriente. El lector en esta instancia puede preguntarse por qué se subenfrian las corrientes en los intercambiadores “8” y “9”. Dado que parte de estas corrientes acuosas están pensadas para utilizarse como reposición para la torre de enfriamiento, se debe cuidar de que no estén muy calientes para que no alteren significativamente la temperatura de salida del agua de la torre de enfriamiento (33°C). Esto representa un ciclo iterativo tedioso ya que el agua que enfría los intercambiadores no es el agua de salida de la torre, sino una vez que se ha mezclado con la reposición; pero es relevante mencionar que se consiguió satisfactoriamente esta propuesta.

Los intercambiadores “2” y “3” no son en realidad intercambiadores de tipo tubo y coraza. Debido a que los cristales que ingresan deben fundirse previo a nueva cristalización, su disposición geométrica se asemeja más a unos tanques agitados. Dado que en la bibliografía no se han encontrado coeficientes de transferencia para estos equipos, no se han considerado en los cálculos.

Los intercambiadores 4-7 son aquellos en los cuales ya es necesaria la utilización de una corriente auxiliar externa. Cómo se desarrollará en la subsección siguiente, es recomendable que el agua ingrese a 55°C a la torre.

Una última aclaración es que la corriente “32” sería excelente utilizarla para calentar alguna otra corriente en la planta. No obstante, debe tenerse en cuenta algunas cuestiones. En primer lugar, es una corriente concentrada en AG (especialmente palmítico, ya que es el vapor que proviene de la torre de destilación). En una operación continua esto puede generar que a través de diversos mecanismos de daños (principalmente la corrosión), el material de los caños/tubos por donde circule se vaya deteriorando una vez que el ácido condensa. Además, la corriente sale a alto vacío con lo cual no es viable transportarlo una distancia significativa. Comprimir vapores es energéticamente muy desfavorable (los costos son altísimos), sin mencionar problemas de corrosión. Por todo lo anterior lo que se decidió fue que el condensador de este destilado se encuentre lo más cerca posible de la torre refrigerando con agua.

## 5.2.1.2 Red de intercambiadores

En esta sección se resumen los resultados del área de intercambio de los intercambiadores de calor. Como se ha mencionado, el intercambiador “2” y “3” quedan fuera del presente análisis. Las áreas de intercambio se estimaron en base a los coeficientes globales de transferencia sugeridos para el par de mezclas <sup>[5.1]</sup>.

Tabla 5.3. Datos intercambiadores 1.

<b>Intercambiador N°1</b>					
<b>Calor a intercambiar (kW)</b>		<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.°C)</b>		<b>Área de intercambio (m<sup>2</sup>)</b>	
152.7		303		38.7	
<b>Corriente fría</b>			<b>Corriente caliente</b>		
<b>T de entrada (°C)</b>	152.8	<b>T de entrada (°C)</b>	250		
<b>T de salida (°C)</b>	240	<b>T de salida (°C)</b>	169.6		
<b>ΔT med log (°C)</b>	12.98	<b>ΔT med log (°C)</b>	12.98		

En el caso del primer intercambiador, se tiene de un lado una mezcla muy rica en agua (corriente “3”) y del otro una mezcla rica en TG (corriente “7”). Dado que no existe un coeficiente sugerido para aceite-agua, se procedió a buscar los “h” sugeridos para cada compuesto individualmente. Para el caso del agua, los “h” van desde 1500 hasta 15000 W/m<sup>2</sup>. K. Dado que el intervalo es muy amplio y no tenemos cambio de fase, se escogió como valor a utilizar 1500, tomando un caso que se considera que será cercano a la realidad.

En el caso del aceite los “h” van desde 70-700 W/m<sup>2</sup>.K. Aquí se decidió tomar un promedio. Finalmente se calculó el coeficiente global de transferencia (suponiendo que el espesor de los tubos no afecta significativamente la transferencia de calor).

Tabla 5.4. Datos intercambiadores 2.

<b>Intercambiador N° 2</b>					
<b>Calor a intercambiar (kW)</b>		<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.°C)</b>		<b>Área de intercambio (m<sup>2</sup>)</b>	
23		-		-	
<b>Corriente fría</b>			<b>Corriente caliente</b>		
<b>T de entrada (°C)</b>	26	<b>T de entrada (°C)</b>	210.9		
<b>T de salida (°C)</b>	52	<b>T de salida (°C)</b>	186.7		
<b>ΔT med log (°C)</b>	-	<b>ΔT med log (°C)</b>	-		

Tabla 5.5. Datos intercambiadores 3.

<b>Intercambiador N°3</b>					
<b>Calor a intercambiar (kW)</b>		<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.°C)</b>		<b>Área de intercambio (m<sup>2</sup>)</b>	
31		-		-	
<b>Corriente fría</b>			<b>Corriente caliente</b>		
<b>T de entrada (°C)</b>	2	<b>T de entrada (°C)</b>	186.7		
<b>T de salida (°C)</b>	46	<b>T de salida (°C)</b>	153		
<b>ΔT med log (°C)</b>	-	<b>ΔT med log (°C)</b>	-		

Tabla 5.6. Datos intercambiadores 4.

<b>Intercambiador N° 4</b>					
<b>Calor a intercambiar (kW)</b>		<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.°C)</b>		<b>Área de intercambio (m<sup>2</sup>)</b>	
445.9		818		8.07	
<b>Corriente fría</b>			<b>Corriente caliente</b>		
<b>T de entrada (°C)</b>	34	<b>T de entrada (°C)</b>	160.7		
<b>T de salida (°C)</b>	55	<b>T de salida (°C)</b>	73.6		
<b>ΔT med log (°C)</b>	67.33	<b>ΔT med log (°C)</b>	67.33		

Para el intercambiador 4, directamente se tomó el promedio del valor de “U” sugerido para condensación de solvente orgánico (mezcla de ácidos) y agua para la corriente fría.

Tabla 5.7. Datos intercambiadores 5.

<b>Intercambiador N° 5</b>					
<b>Calor a intercambiar (kW)</b>		<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.°C)</b>		<b>Área de intercambio (m<sup>2</sup>)</b>	
233.2		658		3.28	
<b>Corriente fría</b>			<b>Corriente caliente</b>		
<b>T de entrada (°C)</b>	34	<b>T de entrada (°C)</b>	240		
<b>T de salida (°C)</b>	55	<b>T de salida (°C)</b>	90		
<b>ΔT med log (°C)</b>	107.95	<b>ΔT med log (°C)</b>	107.95		

En el caso del intercambiador N°5 se ha tomado el promedio del “U” recomendado para agua-solventes orgánicos.

Tabla 5.8. Datos intercambiadores 6.

<b>Intercambiador N° 6</b>					
<b>Calor a intercambiar (kW)</b>		<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.°C)</b>		<b>Área de intercambio (m<sup>2</sup>)</b>	
5.07		1200		0.031	
<b>Corriente fría</b>			<b>Corriente caliente</b>		
<b>T de entrada (°C)</b>	34	<b>T de entrada (°C)</b>	223.7		
<b>T de salida (°C)</b>	55	<b>T de salida (°C)</b>	143.7		
<b>ΔT med log (°C)</b>	137.09	<b>ΔT med log (°C)</b>	137.09		

Para este caso, la corriente de proceso es aproximadamente 80% p/p de agua y el resto es ácido. Por lo que se decidió utilizar el coeficiente promedio de transferencia de calor global para el caso agua-agua.

Tabla 5.9. Datos intercambiadores 7.

<b>Intercambiador N° 7</b>					
<b>Calor a intercambiar (kW)</b>		<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.°C)</b>		<b>Área de intercambio (m<sup>2</sup>)</b>	
92.2		658		3.76	
<b>Corriente fría</b>			<b>Corriente caliente</b>		
<b>T de entrada (°C)</b>	33	<b>T de entrada (°C)</b>	153		
<b>T de salida (°C)</b>	55	<b>T de salida (°C)</b>	43		
<b>ΔT med log (°C)</b>	37.27	<b>ΔT med log (°C)</b>	37.27		

Para el intercambiador N°7 se optó por un “U” sugerido igual al caso del Intercambiador N°5, ya que las características del intercambio son análogas al caso mencionado.

Tabla 5.10. Datos intercambiadores 8.

<b>Intercambiador N° 8</b>					
<b>Calor a intercambiar (kW)</b>		<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.°C)</b>		<b>Área de intercambio (m<sup>2</sup>)</b>	
1230		3000 (Cond.) y 1200 (Subenf.)		13.42	
<b>Corriente fría</b>			<b>Corriente caliente</b>		
<b>T de entrada (°C)</b>	34	<b>T de entrada (°C)</b>	100		
<b>T de salida (°C)</b>	55	<b>T de salida (°C)</b>	50		
<b>ΔT med log (°C)</b>	58.39 (Condensación)	<b>ΔT med log (°C)</b>	12.56 (Subenfriamiento)		

Para el intercambiador “8” se tomó el promedio de “U” sugeridos para condensación de agua-agua fría.

Tabla 5.11. Datos intercambiadores 9.

<b>Intercambiador N°9</b>					
<b>Calor a intercambiar (kW)</b>		<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.°C)</b>		<b>Área de intercambio (m<sup>2</sup>)</b>	
196		3000 (Cond.) y 1200 (Subenf.)		3.21	
<b>Corriente fría</b>			<b>Corriente caliente</b>		
<b>T de entrada (°C)</b>	34	<b>T de entrada (°C)</b>	120.2		
<b>T de salida (°C)</b>	55	<b>T de salida (°C)</b>	44		
<b>ΔT med log (°C)</b>	72.9 (Condensación)	<b>ΔT med log (°C)</b>	35.17 (Subenfriamiento)		

## 5.2.2 Torre de enfriamiento de agua

Una parte fundamental en una integración energética es el correcto diseño de los sistemas de refrigeración. La implementación de estos sistemas se debe principalmente a que ciertas corrientes no pudieron ser enfriadas con otras y por consiguiente es necesario utilizar fluidos auxiliares para realizar dicha acción. Como fluido auxiliar se utilizará agua, siendo este el fluido por excelencia para los propósitos que se necesitan. Además, se dispondrá de una torre de enfriamiento de agua atmosférica para acondicionar el fluido.

El primer paso para poder diseñar correctamente un sistema de refrigeración utilizando una torre de enfriamiento atmosférica, es asegurarnos que la misma trabaje correctamente aún en los días más húmedos y calurosos del año, evitando de esta manera paradas de planta innecesarias que perjudican la economía de la empresa. Para ello se deben definir las condiciones de temperatura y humedad de la localidad donde se radicará el proyecto. Como se ha mencionado en el capítulo 1, la empresa se encontrará ubicada en Avellaneda. Gracias

a un informe del análisis ambiental de la zona elaborado por J.C Molinas, se encontró que la humedad promedio de la localidad es de 70% [5.2]. En la página “Weather Spark”[5.3], se informa que las máximas temperaturas de la localidad no ascienden de los 33°C. Es por ello que se tomará este peor caso para el diseño de la torre de enfriamiento de agua.

A su vez se sabe que, si se tuviera una torre infinitamente grande, el agua de entrada podría ser enfriada hasta la temperatura de bulbo húmedo (Tbh) del aire que ingresa a la torre. Debido a cuestiones prácticas (costo de mano de obra, materiales, sentido común), no es recomendable un equipo demasiado grande. Es por ello que un criterio heurístico para el diseño de estos equipos es que el agua de salida se refrigere hasta 5°C por encima de la temperatura de bulbo húmedo. Un rápido vistazo al diagrama psicrométrico nos permite observar que para una humedad relativa del 70% y 33°C, la Tbh es de 28°C. En base a lo anterior el agua debe salir a 33°C.

Una segunda cuestión que debe considerarse y es de vital importancia es la definición de la temperatura a la cual llegará el agua desde la red de intercambiadores. Esta temperatura estará relacionada con el caudal de agua de intercambio. Si se le impone que el agua puede sufrir un aumento de temperatura muy bajo en los intercambiadores, entonces el caudal de la misma será extremadamente alto (la inversa también se cumple). Sin embargo, lejos se encuentra este análisis de ser trivial. Deben tenerse en cuenta dos puntos:

- Imponer un  $\Delta T$  muy bajo, trae como consecuencia un aumento del costo de bombeo por los altos caudales que se manejan. No obstante, que el agua ingrese a bajas temperaturas a la torre de enfriamiento disminuye la cantidad de agua que se pierde por evaporación
- Imponer un  $\Delta T$  alto, genera lo opuesto.

¿Qué es lo más conveniente? ¿Cuál de los factores se presenta con mayor peso relativo? Como se puede observar estamos ante una decisión que tomar, donde entrará en juego la energía que será necesaria entregar al sistema de bombeo vs el costo de reposición del agua evaporada. Es por ello que se decidió plantear tres situaciones diferentes y realizar un breve análisis para tomar una decisión.

En base a lo anterior se han calculado la cantidad de agua evaporada y la potencia gastada en bombeo para el caso en que el agua de la torre de enfriamiento ingrese a 45°C, a 55°C y a 70°C (Tabla 5.12).

Conociendo la capacidad calorífica del agua e imponiendo la variación de temperatura máxima que esta puede sufrir en los intercambiadores, se han obtenido los caudales de agua que circularán por la torre de enfriamiento. Además, en todos los casos analizados se ha supuesto que el aire a la salida de la torre se encuentra saturado. Por último, para la estimación de la potencia consumida por bombeo se ha utilizado el simulador UNISIM Design R460.1, suponiendo que la bomba correspondiente elevará la presión del líquido en 1 bar en todos los casos.

Por último, para cada uno de los casos se ha trabajado con una cantidad de aire igual a 1.5 veces la mínima cantidad de aire que se puede hacer circular en la torre.

Tabla 5.12. Resultados para los casos analizados en las torres de agua.

Temperatura de entrada de agua (°C)	Temperatura de salida de agua (°C)	Caudal de agua (Kg/h)	$\frac{L \cdot Cp}{G_{min}}$	Humedad absoluta del aire a la salida (Kg H <sub>2</sub> O/Kg aire seco)	Agua evaporada (Kg/h)	Potencia consumida en bombeo (kW)
45	33	172434.4	10.5	0.0517	3017	6.43
55	33	90322.8	10.5	0.0759	2885	3.39
70	33	54478.2	10.5	0.1131	3109	2.18

El precio del consumo eléctrico se ha conseguido de la página web del Ente Regulador de la Electricidad (ENRE)<sup>[5.4]</sup>. Para los casos en estudio se ha decidido realizar el análisis con un precio ponderado del kWh en las franjas horarias Pico, Resto y Valle, acorde al cargo que impone EDESUR.

Para usuarios NO residenciales con consumo eléctrico por debajo de 300 kW (esto se demostrará más adelante que es así), el precio es de \$2.378/kWh. Un kWh equivale a 3.6.10<sup>3</sup> kJ. Según la cotización del día 1/01/2021 el dólar equivale a \$85.71. En resumen 1 kJ de energía eléctrica cuesta 7.76.10<sup>-6</sup> U\$D.

En cuanto al precio del agua de reposición, la misma se obtuvo de la página web de AYSA (Agua y Saneamientos Argentinos)<sup>[5.5]</sup>. El mismo asciende a \$25.58/m<sup>3</sup> de agua. Teniendo en

cuenta la misma cotización del dólar mencionada anteriormente, se llega a que por cada hora se gastan entre energía eléctrica y consumo de agua:

Tabla 5.13. Conclusiones del breve análisis económico.

Temperatura de entrada de agua (°C)	Temperatura de salida de agua (°C)	Dinero invertido (U\$D) entre agua de reposición y energía eléctrica para bombeo en 1 hora de operación
45	33	1.09
55	33	0.96
70	33	0.99

Como puede observarse de lo anterior, lo más conveniente es trabajar con una temperatura de agua de ingreso de 55°C. De hecho, esto coincide con las reglas heurísticas que utilizan muchas industrias (donde establecen la temperatura de ingreso alrededor de los 50°C). Por esto, para la operación se establecerá que el agua ingrese a 55°C.

El consumo principal de agua de enfriamiento es el correspondiente al Intercambiador “8”, debido a que se deben condensar 1796 Kg/h de vapor que provienen de la fundidora de sebo. Visto desde el punto de vista térmico puede parecer ineficiente tener que aumentar la cantidad de agua que circula por la torre de enfriamiento (de hecho, se duplica si se compara con el caso en el cual no hay que condensar el vapor de la fundidora).

A continuación, demostraremos que no solo conviene del punto de vista medioambiental condensar el agua, sino también económicamente. Solo haremos el análisis para agua entrando a 55°C ya que es la operación elegida. El agua que se pierde por evaporación en la torre de enfriamiento aumenta en 1611.5 Kg/h si se comparan ambos casos. No obstante, ahora se dispone de 1796 Kg/h de agua que puede servir para reposición. En el balance neto se termina ahorrando 184.5 Kg/h de agua de reposición si se condensa el agua de la fundidora.

No hay que perder de vista también que se genera un aumento de la potencia de bombeo (aproximadamente se duplica de un caso al otro). Como se ha visto antes el costo de la energía eléctrica es bastante menor al del agua; y por ello termina siendo económicamente conveniente gastar un poco más en bombeo, pero ahorrar en agua.

En la Figura 5.11 puede verse la recta de operación para el enfriamiento de agua y el correspondiente cálculo de las etapas teóricas necesarias.

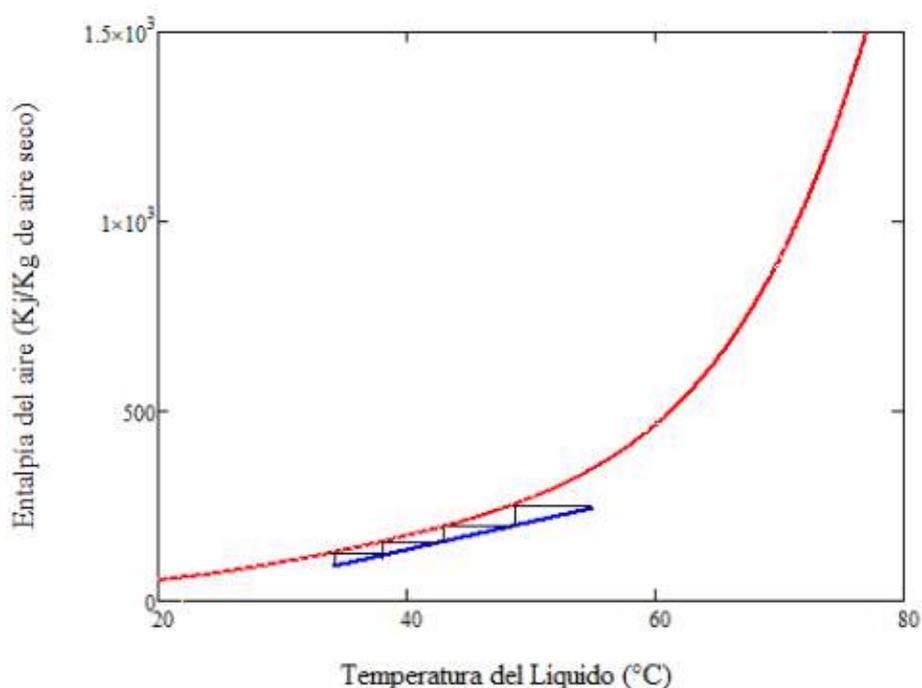


Figura 5.11. Gráfico de la entalpía del aire vs Temperatura del líquido. La curva roja representa el equilibrio y la azul la recta de operación.

En cuanto a la selección del equipo, la empresa GOHL presenta en su folleto el procedimiento para seleccionarla según la temperatura de operación de la torre. Los cálculos se presentan a continuación [5.6].

En nuestro caso el agua sufre un cambio de 22°C. Dicho gráfico no se encuentra disponible, pero si el de 20 y 25 °C. Para asegurar el enfriamiento de agua se decidió utilizar el gráfico para un cambio de 25°C en el agua, asegurándonos el intercambio.

$$Q \text{ a intercambiar} = L \cdot cp \cdot \Delta T = 2307.24 \text{ kW}$$

$$\text{factor } k1 = 2.7$$

$$Q_n = 854.53 \text{ kW}$$

Esto nos indica que deberíamos usar la unidad 2/42Z. Ahora calculando la relación de caudales, la misma nos da 0.7. Por ende:

$$k_2 = 0.995$$

$$Q_{n \text{ nuevo}} = 858.28 \text{ kW}$$

La unidad 2/42Z no es capaz de cumplir los requisitos ya que brinda 856 kW. Si seleccionamos la unidad 2/46Z, la relación de caudales es ahora 0.68.

$$k_2 = 0.99$$

$$Q_{n \text{ nuevo}} = 863.17 \text{ W}$$

$$Q_{n \text{ Torre}} = 886 \text{ kW}$$

El calor a intercambiar nominal del equipo es mayor al calculado, así que la unidad efectivamente sirve. Respecto a la selección de los ventiladores, se debe aclarar el rango de presiones que queremos que suministren los ventiladores. Esto vendrá muy ligado con la ubicación de la planta. Para la zona de Avellaneda la época más ventosa del año corresponde entre agosto y diciembre; pero aun así los vientos no superan los 18 km/h. Por ello se considera que si los ventiladores aportan de 0-40 Pa son suficientes.

### 5.2.3 Equipo de refrigeración para los cristalizadores

El método de cristalización diseñado en el capítulo 4, consiste en trabajar a baja temperatura para favorecer la purificación del ácido esteárico. Para llevar a cabo este procedimiento es necesario suministrar una corriente a baja temperatura a los cristalizadores. Es por ello que la utilización de un equipo de refrigeración es fundamental para realizar con éxito esta operación si se tienen en cuenta las temperaturas de operación que se deben alcanzar.

Un equipo de refrigeración industrial consta de un refrigerante primario, donde este sufre un ciclo de compresión y descompresión. Gracias a las características de este refrigerante se puede llegar a obtener temperaturas muy bajas. Es posible enviar este refrigerante primario

directamente a enfriar el/los equipo/s necesario/s; aunque también suele utilizarse un refrigerante secundario.

Si se opta por esta última opción, el refrigerante primario enfría el refrigerante secundario, y este último es el encargado de bajar las temperaturas donde se requiera en la planta. Esta vía es utilizada dentro de la planta piloto de la facultad de ingeniería de la UNMDP. Nuevamente se debe tomar una decisión sobre cómo se implementará esto en la planta.

Si se decidiera NO utilizar un refrigerante secundario, es evidente que en principio se requiere de una menor inversión (no se gasta dinero en adquirir otra sustancia). No obstante, existen una serie de cuestiones a tener en cuenta.

En primera instancia debido al tipo de productos y al mercado al cual se dirigen, no es recomendable refrigerar directamente con el refrigerante primario, ya que se trata de garantizar la inocuidad del producto. Además, si el refrigerante se transporta por zonas de la planta en la cual exista circulación de trabajadores, una posible fuga puede provocar una intoxicación.

La empresa VCM también menciona las siguientes ventajas sobre utilizar un refrigerante secundario <sup>[5.7]</sup>:

- La planta de refrigeración principal puede ser construida en forma compacta.
- Todos los componentes principales se ubican en una zona central, solo se montan en el exterior los componentes inherentes directamente a los procesos (consumidores), o sea: los equipos de intercambio, las tuberías de refrigerante secundario y cableados de fuerza y control de los mismos.
- Se simplifica el control de temperatura de cada espacio refrigerado con dispositivos (válvulas de control modulantes, tres vías, diverters, etc.) muy simples, confiables y de precisión.
- Todo el sistema de control puede ser centralizado en un solo punto, facilitando la regulación y supervisión.
- En caso de aplicaciones de tratamiento de aire (HVAC) se opera todo el año con los mismos intercambiadores ya sea para los ciclos de refrigeración o calefacción.
- Todo el sistema de tuberías y controles del refrigerante secundario es más seguro e implica menores exigencias constructivas y de operación.
- También el sistema es más ventajoso en situaciones en las que los consumidores están alejados de la ubicación de las Salas de Máquinas ya que su piping es más

sencillo que el de los refrigerantes primarios, cualquiera sea el tipo de refrigerante o sistema utilizado por los mismos.

En base a todo lo anterior, se ha decidido trabajar con un refrigerante secundario. A nivel industrial las mezclas de glicoles son ampliamente utilizadas. Para estimar el calor que debe removerse en cada cristizador, se utilizó el mismo criterio mencionado anteriormente para las corrientes “8” y “9” de la integración energética. Además, se debe tener en cuenta que es recomendable como mínimo una fuerza impulsora de  $10^{\circ}\text{C}$  entre refrigerante y fluido a refrigerar. Dado que la temperatura de operación del primer cristizador es de  $2^{\circ}\text{C}$ , el refrigerante secundario se debe calentar como máximo a  $-8^{\circ}\text{C}$ . El mismo criterio aplica para los otros dos equipos.

Para seleccionar el refrigerante secundario debe tenerse en cuenta que el mismo debe poseer una temperatura de congelación muy baja, permitiendo trabajar en las temperaturas antes mencionadas. En nuestro caso trabajaremos con una mezcla 45% p/p de agua helada (agua + etilenglicol), la cual permite operar en fase líquida sin problemas a temperaturas bajo cero. La mezcla seleccionada posee un punto de congelación de  $-30^{\circ}\text{C}$  (Figura 5.12). Para evitar problemas se permitirá que el refrigerante secundario alcance como mínimo una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

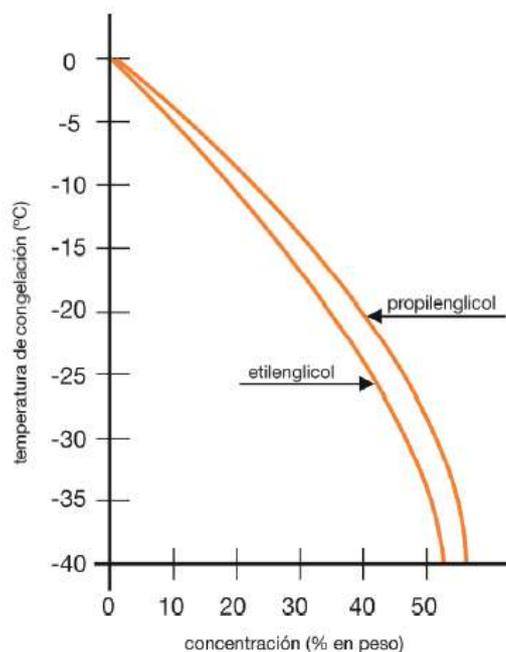


Figura 5.12. Temperatura de congelación para soluciones de etilenglicol<sup>[5.8]</sup>

Se puede calcular fácilmente el caudal mínimo de refrigerante secundario para cada cristizador imponiendo la variación máxima de temperatura que el mismo puede sufrir.

En el capítulo anterior se han dimensionado los 3 cristizadores que se utilizaran en planta siguiendo el procedimiento del cálculo para un equipo de laboratorio. Esto ya se ha mencionado, pero el volumen que hemos obtenido es conservativo. En planta nuestro cristizador poseerá una agitación que permita mejorar la transferencia de masa y calor. Por ende, en el peor de los casos tendríamos un equipo como el calculado.

No obstante para la estimación del área de transferencia de calor correspondiente debemos tener en cuenta la geometría real del equipo (como si estuviera puesto en planta). Por ello, imagínese un tanque agitado a efectos prácticos donde la cristalización se da sobre el serpentín. Los cálculos son asumiendo un caudal de refrigerante igual al mínimo para ahorrar en costos.

Con esto en mente deben estimarse todas las resistencias a la transferencia de calor (que son 2 para cada cristizador). Se tiene una resistencia convectiva en el interior del tubo y una convectiva en la fase líquida del agitador.

Para estimar el coeficiente de transferencia de calor del refrigerante secundario se escogió un serpentín cuyo diámetro permite que la velocidad del líquido interno sea de 1.5 m/s (se recomienda una velocidad entre 1 y 2 m/s). Luego se calculó el número de Reynolds para cada serpentín y se estimó mediante una correlación adecuada el coeficiente "h".

Tabla 5.14. Condiciones para el etilenglicol para cada cristizador.

	Temperatura de ingreso del refrigerante (°C)	Temperatura de salida del refrigerante (°C)	Caudal de refrigerante mínimo (Kg/h)	Diámetro nominal del serpentín (pulgadas)	Reynolds
<b>Serpentín del Cristizador N°1</b>	-20	-8	2600	1 (SCH 40)	4282

<b>Serpentín del Cristalizador N°2</b>	-20	16	700	$\frac{3}{8}$ (SCH 40)	2009
<b>Serpentín del Cristalizador N°3</b>	-20	32	400	$\frac{1}{4}$ (SCH 40)	1485

Para el cálculo del primer coeficiente, se utilizó la publicación de J.P Abraham, et.al [5.9]. En ella se hace un estudio del número de Nusselt para flujo dentro de tuberías con bajo número de Reynolds.

Para el segundo y tercer coeficiente, debido a que caen dentro de la zona laminar, el número de Nusselt es una constante igual a 3.66.

Para calcular el coeficiente de transferencia de calor del lado de los AG a cristalizar se utilizó la correlación de Chilton introducida en el capítulo 3. Para ello, se asumió que los cristalizadores poseen un diámetro de 2 m, 1.25 m y 1 m respectivamente y que el impulsor era un tercio de dichos diámetros.

En base a lo anterior se llega a:

Tabla 5.15. Resultados finales para cada cristalizador.

	<b>Coeficiente U (W/m<sup>2</sup>.K)</b>	<b><math>\Delta T</math> medio logarítmico (°C)</b>	<b>Área de intercambio necesaria (m<sup>2</sup>)</b>
<b>Cristalizador N°1</b>	53.22	15.2	34.62
<b>Cristalizador N°2</b>	45.12	23.6	20.33
<b>Cristalizador N°3</b>	51.01	27.17	13.20

Puede demostrarse que, para las áreas y diámetros de cañerías necesarios, la resistencia de la capa sólida que llegase a depositarse en los serpentines no es importante.

En cuanto al refrigerante primario, el mismo debe ser capaz de refrigerar al agua helada de nuevo a  $-20^{\circ}\text{C}$  para cerrar el ciclo. El calor que el refrigerante debe ser capaz de remover es de 68.01 kW.

La empresa Intarwatt<sup>[5.10]</sup> ofrece diferentes soluciones de acuerdo a las diferentes necesidades de refrigeración. Entre ellas se ofrecen equipos de frío que permiten utilizar las nuevas generaciones de refrigerantes como por ejemplo el R-449A. El mismo es una mezcla compleja de varias sustancias:

- 1,1,1,2- Tetrafluoroetano (R134a).
- 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-eno (HFO1234yf).
- Pentafluoroetano (R125).
- Difluorometano (R32).

El cual permite minimizar los posibles riesgos debido a su baja toxicidad comparado con otros y no daña la capa de ozono.

El diagrama P-H del mismo se presenta a continuación donde se marca en violeta el ciclo que se recomienda seguir (Asegurando tanto en la condensación como en la evaporación una fuerza impulsora de  $10^{\circ}\text{C}$  con los fluidos correspondientes).

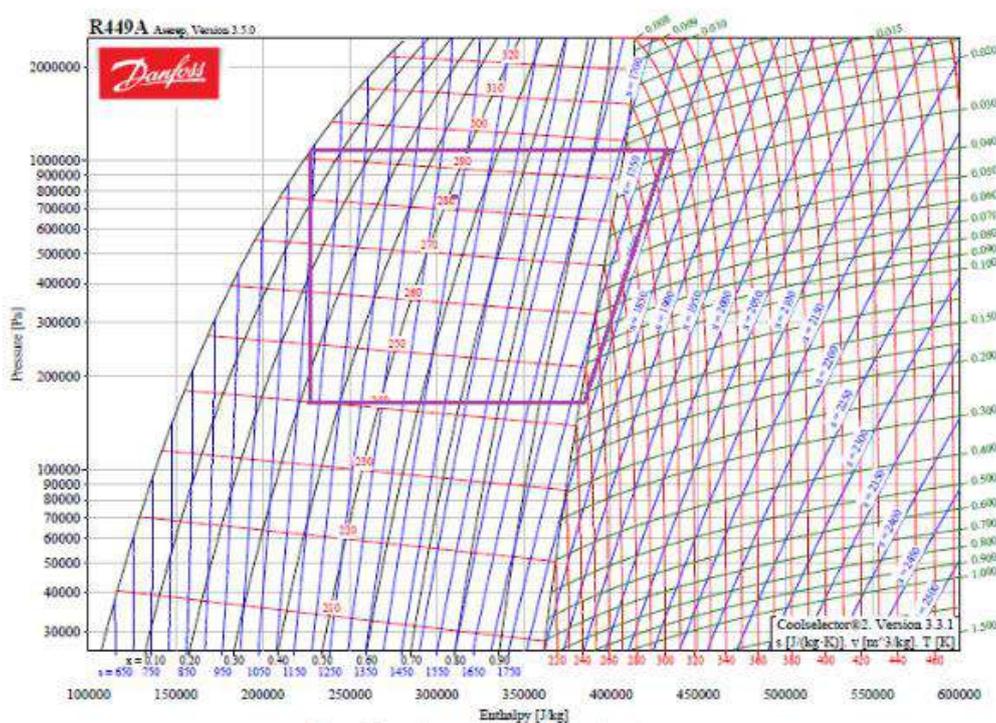


Figura 5.13. Diagrama P vs H para el refrigerante principal.

Por último, conociendo el  $\Delta H$  del refrigerante principal y el calor que el mismo debe extraer, se puede calcular el caudal del mismo, el cual corresponde a unos 0.498 Kg/s (1794 Kg/h).

El equipo de frío seleccionado de la empresa se muestra en la siguiente figura:



*Figura 5.14. Equipo de frío serie DW a utilizar.*

## 5.2.4 Necesidad de corrientes auxiliares calientes. Caldera de la planta

En las subsecciones anteriores se ha aclarado que en el análisis de la integración energética no se han tenido en cuenta algunos equipos. Su requisito de calor será brindado por vapor generado en una caldera, debido principalmente a las altas temperaturas que se necesitan en los reactores y en los reboilers.

Además, debe tenerse en cuenta el vapor que debe ser alimentado a la fundidora para terminar de evaporar el agua que proviene con el sebo, y el vapor necesario para generar el vacío en la torre de destilación de ácido palmítico. Existen ciertas limitaciones que se deben tener en cuenta para estos casos. En el caso de las fundidoras industriales para este tipo de procesos, las mismas no suelen soportar más de 10 bares de presión; y si lo hacen el costo se eleva desproporcionadamente; con lo cual inyectar vapor de caldera directo NO es una opción viable.

Para el caso del vapor de los eyectores, existen recomendaciones a tener en cuenta. Según Wallas<sup>[5.11]</sup>, suele utilizarse vapor a 8 bares que se encuentre 10-15°C sobrecalentado (de forma de minimizar la condensación en los eyectores).

Los requisitos de vapor se presentan en la Tabla 5.16.

Tabla 5.16. Requisitos de vapor de la planta.

<i>Equipo/Operación</i>	<i>Requisito de Vapor (Kg/h)</i>
Reactor de hidrólisis	770.9
Reactores de Glicerólisis	146.3
Reboilers de ambas torres de destilación	2604.6
Eyectores	28.25 (se considera 32 por cualquier eventualidad)
Fundidora	1633.0

Debido a que los Eyectores y la fundidora trabajan a presiones muy distintas de la presión de la caldera (50 bares), se estudió la opción de generar solo el vapor necesario para los reactores y los reboilers; y una vez condensado el mismo, re-utilizarlo mediante válvulas de descompresión isoentálpicas. Esto permite como una ventaja adicional, pero muy importante, diseñar un ciclo “cerrado” donde el agua que se genere de la caldera sea recirculada nuevamente a la misma.

Se deben realizar algunas aclaraciones con lo anterior. En primer lugar, no es estrictamente un ciclo cerrado debido a que el vapor que se consume en el reactor de hidrólisis no se recupera (como se ha mencionado en el capítulo 3). Por ello debe adicionarse esta cantidad de forma continua al ciclo; sin mencionar eventuales pérdidas que se generen por la necesidad de purgar la caldera (acumulación de sales).

Explicar en palabras el ciclo sería tedioso, e inclusive hasta confuso para los lectores. Dentro del diagrama de la planta se presenta como interactúa el ciclo de la caldera con la planta de proceso.

Para fines prácticos aquí solo se menciona que sí fue posible realizar la opción que se mencionó, con algunos detalles que se apreciará en el archivo adjunto. El requisito de producción de caldera final es de 4250 Kg/h.

Finalmente se buscó en catálogos el equipo que mejor satisface nuestras necesidades. La empresa “*Mackenzie*” diseña calderas acuotubulares que operan a alta temperatura, dentro de ellas se seleccionó el modelo PWT. La Figura 5.15 muestra las características principales del equipo.

### **PWT Series:**

Steam Capacity	: 3,000 - 80,000 kg per hour
Working Pressure	: 8 - 75 barg
Steam Temperature	: up to 535°C
Type	: <b>Watertube (Mono Drum Corner Tube)</b>

### **Mackenzie-ERK Boiler (German Design)**

The **Mackenzie-ERK** Boiler is a natural circulation boiler. It is distinguished by a robust and clear design best fitted for the demands of power plants or industrial applications. Unlike the conventional Watertube Boiler, **Mackenzie-ERK** Boilers are designed and built for low maintenance and high reliability. It is well proven in many installations worldwide for customers who require safety, efficiency and reliability.

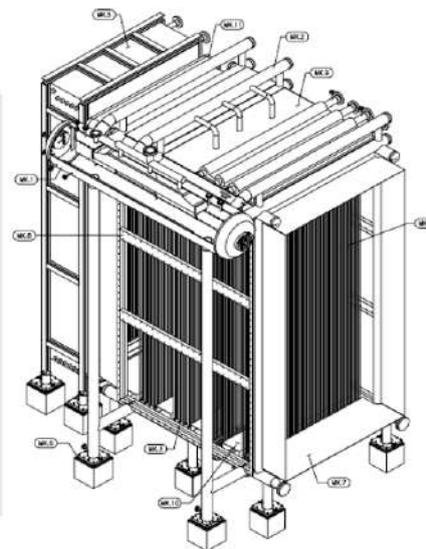


Figura 5.15. Caldera Mackenzie-ERK.

## 5.3 Equipos auxiliares

Como última etapa del diseño preliminar del proceso de la planta se encuentra la definición de los equipos auxiliares. En esta sección se buscará terminar de definir todos aquellos equipos importantes que no han sido tratados hasta el momento.

La mayoría de los mismos que se definen a continuación son equipos críticos para el proceso. Dejando de lado aquellos utilizados en el pretratamiento de la materia prima, los equipos auxiliares que se presentan son los que no están relacionados directamente con la transformación de la materia prima en los productos finales.

Como principales equipos auxiliares se encuentran: Bombas, eyectores de vacío, transporte de sólidos, prensa, entre otros. Cabe destacar que la cantidad de etapas ya ha sido fijada con anterioridad en el Capítulo 4. Es por ello que no se le dedicará espacio en las secciones siguientes.

### 5.3.1 Transporte de sólidos

El proceso comienza con la recepción de la materia prima, tal como se definió en el Capítulo 1. Los principales proveedores serán las carnicerías. La recolección del sebo en rama se hará

en camiones estancos volcadores, y una vez que se encuentren en la planta, la materia prima será descargada en tolvas.

Desde la tolva de almacenamiento el sebo será transportado hacia el equipo de trituración, el cual permite disminuir el tamaño del sólido para una efectiva transferencia de calor más adelante.

Luego de analizar las principales opciones de transporte se optó por utilizar un tornillo sin fin. El tornillo transportador es un equipo versátil que posee facilidad al trabajar con diferencias de altura pudiéndose inclinar hasta 30 grados. Además, este equipo garantiza la continuidad del proceso debido a que elimina los atascamientos que pueden producirse entre la tolva y la trituradora. [5.12]

*Haarslev Processing Technology* es una empresa que brinda equipamiento orientado a la industria de extracción de subproductos de la carne, dentro de los equipos de transporte se encuentra el tornillo transportador. Del catálogo provisto por la empresa se seleccionó el tornillo transportador universal, diseñado para instalaciones de procesamiento estándar y construido de acero inoxidable.

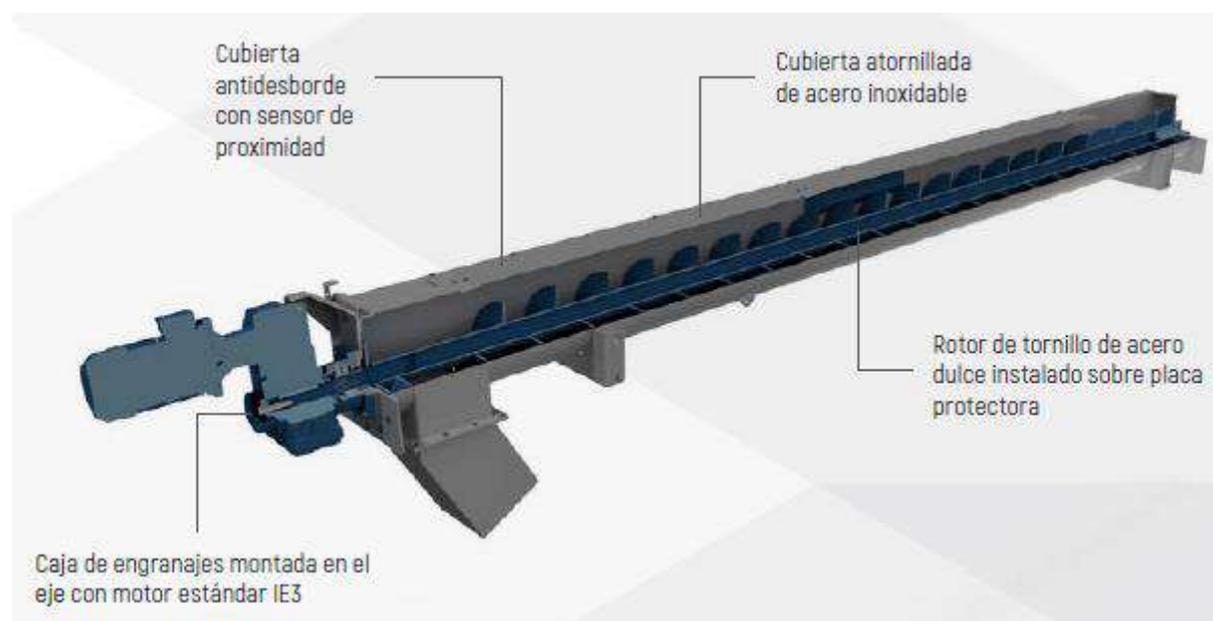


Figura 5.16. Tornillo sin fin de la empresa *Haarslev Processing Technology*. [5.12]

## 5.3.2 Trituradora

El equipo de trituración es primordial para el procesamiento del sebo ya que este es el encargado de adecuar el tamaño de la materia prima, reduciéndolo de manera uniforme para brindar una mejor eficiencia a la hora de fundir la misma.

Para la selección del equipo se debe tener en cuenta el caudal de materia prima a utilizar, como se ha determinado en el primer capítulo se trabajará con un caudal de diseño 6.09 ton/h. Una vez más utilizando el catálogo suministrado por Haarsley Processing Technology se decide utilizar el Triturador Haarsley modelo PB 10/20. La Tabla 5.17 muestra los datos técnicos del equipo seleccionado.

Tabla 5.17. Características de la trituradora. <sup>[5.13]</sup>

Equipo	Triturador Haarsley PB 10/20
<b>Capacidad (Ton/h)</b>	6-8
<b>Espacio del Yunque (mm)</b>	30
<b>Longitud (mm)</b>	2500
<b>Altura (mm)</b>	1750
<b>Ancho (mm)</b>	1050
<b>Potencia (Kw)</b>	37
<b>Par de Torsión (KNm)</b>	7.8
<b>Peso (kg)</b>	3200
<b>Tamaño de partículas (mm)</b>	< 30

El triturador Haarslev se adecua perfectamente a los requerimientos del proceso, su diseño le permite adaptarse al sistema de alimentación seleccionado previamente. Cuenta con una estructura resistente y está diseñado para triturar todo tipo de residuos provenientes de la industria de la carne tales como huesos y vísceras. Es de fácil mantenimiento y en caso de necesitar reemplazar alguna pieza permite que la interrupción del proceso sea mínima. La Figura 5.17 muestra el equipo seleccionado.



Figura 5.17. Tritrador Haarsley.<sup>[5.13]</sup>

### 5.3.2 Bomba de sebo

Desde la trituradora debe transportarse el sebo hacia la fundidora. Con el sólido triturado, ahora es posible manipular el mismo con una “bomba de sebo”. Este equipo, como su nombre lo indica, ha sido especialmente diseñado para nuestra materia prima. Permite trabajar con el sebo en estado sólido o líquido, hasta 100°C. Por esto, es la mejor elección para nuestro caso. Debe tenerse presente que se necesitarán 2 bombas de sebo. Una que lleva el sebo hacia la fundidora, y otra que lo transporta hacia la separación del chicharrón.

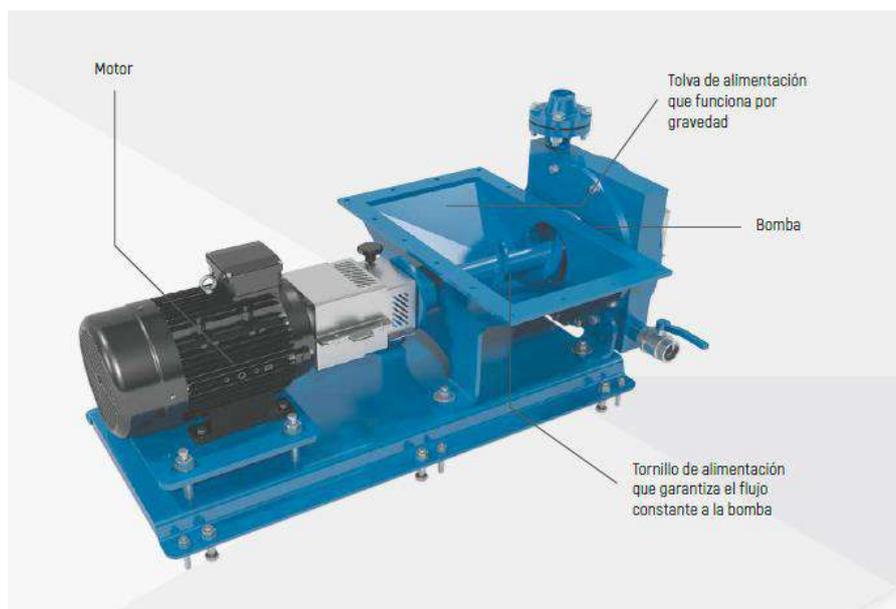


Figura 5.18. Bomba de sebo a utilizar. [5.14]

Tabla 5.18. Características de la bomba de sebo. [5.14]

Equipo	Bomba AS 7.5
Capacidad (m <sup>3</sup> /h)	18
Presión (bar)	2
Manejo de las partículas sólidas	SI (25 mm)
Potencia (kW)	4

### 5.3.3 Fundidora

Continuando con las etapas del pretratamiento, luego de la trituradora se debe disponer de un equipo que sea capaz de remover el agua que se encuentra en la materia prima, y además fundir la misma para. Al comienzo de este capítulo se mostró que en la integración energética se logró disminuir significativamente la cantidad de vapor a utilizar para esta operación. En consecuencia, la fundidora se subdivide en dos partes (cada una alimentada por una alimentación de vapor distinta). Las fundidoras industriales son complejas, utilizan un haz de tubos rotantes que permiten mejorar la transferencia de calor para con el sebo. Esta es la

razón por la cual no se ha dimensionado este equipo, sino que se ha seleccionado de catálogos.

La subdivisión de la fundidora en dos partes puede resultar curiosa. Técnicamente sería posible unificar las dos fuentes de vapor y utilizar la fundidora en una única “etapa”. El inconveniente es principalmente que una de las fuentes de vapor posee impurezas de glicerina. Si bien se encuentran en muy bajas proporciones se considera mejor mantener el vapor que viene de la caldera limpio.

Podría pedirse a la empresa un diseño “personalizado” en el cual se incorporan dos ingresos para vapor (que circulen en tubos diferentes y nunca entren en contacto). De esta manera también se puede compactar el equipo a uno solo.

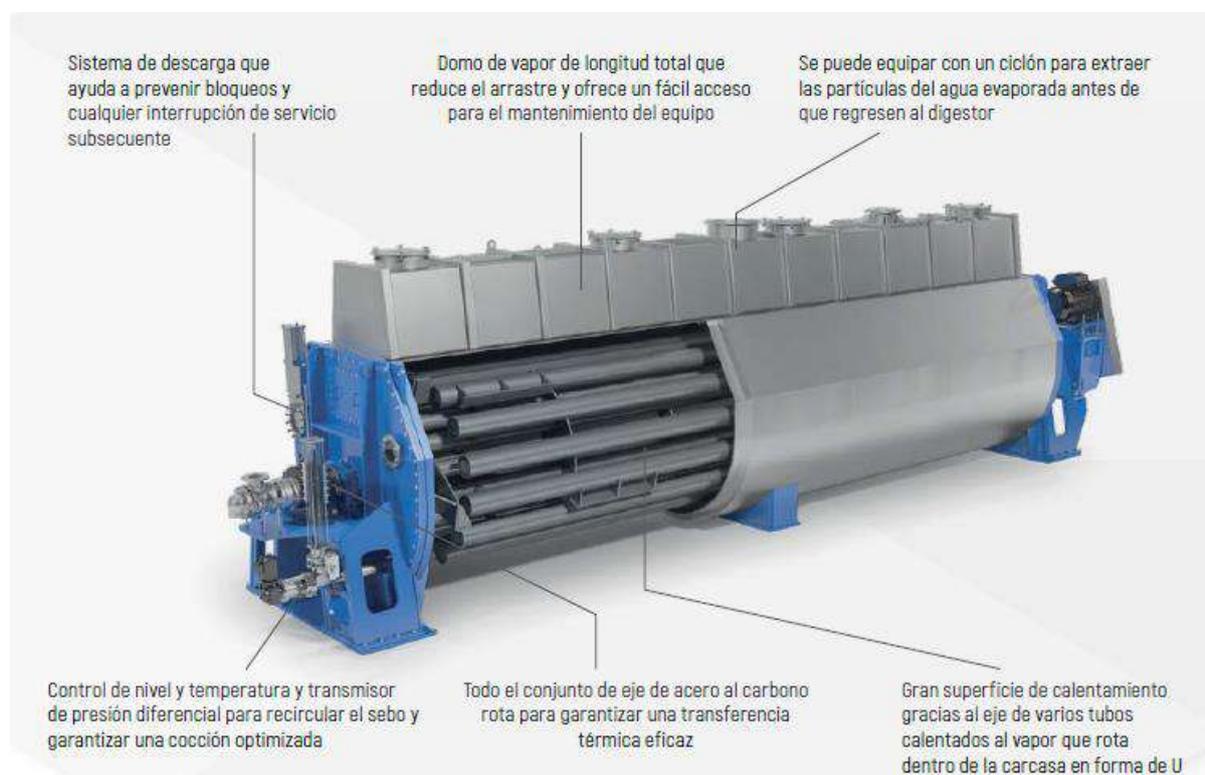


Figura 5.19. Fundidora continua a utilizar. <sup>[5.15]</sup>

Tabla 5.19. Características de la fundidora. <sup>[5.15]</sup>

Equipo	Fundidora CC 0600-US
Potencia eléctrica (kW)	45
Capacidad de evaporación (Kg/h)	2000

<b>Largo (m)</b>	8.5
<b>Altura (m)</b>	2.5
<b>Ancho (m)</b>	1.6

### 5.3.4 Separación del chicharrón

La mezcla de sebo líquido libre de agua y chicharrón sólido debe ser separada. El chicharrón luego será prensado para liberar gran parte de la grasa que ha quedado absorbida en el sólido (optimizando la recuperación de la misma). Para ello la empresa *Haarslev Processing Technology*, propone el uso del tambor rotativo.

El tambor rotativo alimentado por bomba Haarslev le permite separar eficazmente los líquidos de la carne antes de enviarlos al prensado.



Figura 5.19. Tambor rotativo a utilizar. <sup>[5.16]</sup>

Tabla 5.20. Características del tambor rotativo Haarslev. <sup>[5.16]</sup>

<b>Equipo</b>	<b>Tambor rotativo Haarslev HI-10</b>
<b>Capacidad (ton/h)</b>	1-10
<b>Potencia (kW)</b>	2.2
<b>Altura (m)</b>	0.8

<b>Largo (m)</b>	3.2
<b>Ancho (m)</b>	0.95

### 5.3.5 Prensa de Chicharrón

Como se ha mencionado, luego de la separación del chicharrón es necesario una etapa de prensado. Esto se debe a que aproximadamente un 25% p/p de esta corriente es sebo útil para el proceso, siendo la prensa un equipo fundamental para su recuperación.

La empresa *Haarslev Processing Technology*, dispone de una serie de equipos de prensado acorde a nuestras necesidades.

El equipo que más se destaca es la Prensa de extracción de grasa ST-1000. Este último equipo cumple con los requisitos de alimentación necesarios. En la tabla 5.21 se detalla la información técnica.

Tabla 5.21. Características de la prensa Haarslev.<sup>[5,17]</sup>

<b>Equipo</b>	<b>Prensa de extracción de grasa ST-1000</b>
<b>Capacidad de Chicharrón (kg/h)</b>	560-700
<b>Potencia (kW)</b>	45
<b>Longitud (m)</b>	3.17
<b>Altura (m)</b>	1.72
<b>Ancho (m)</b>	1.6

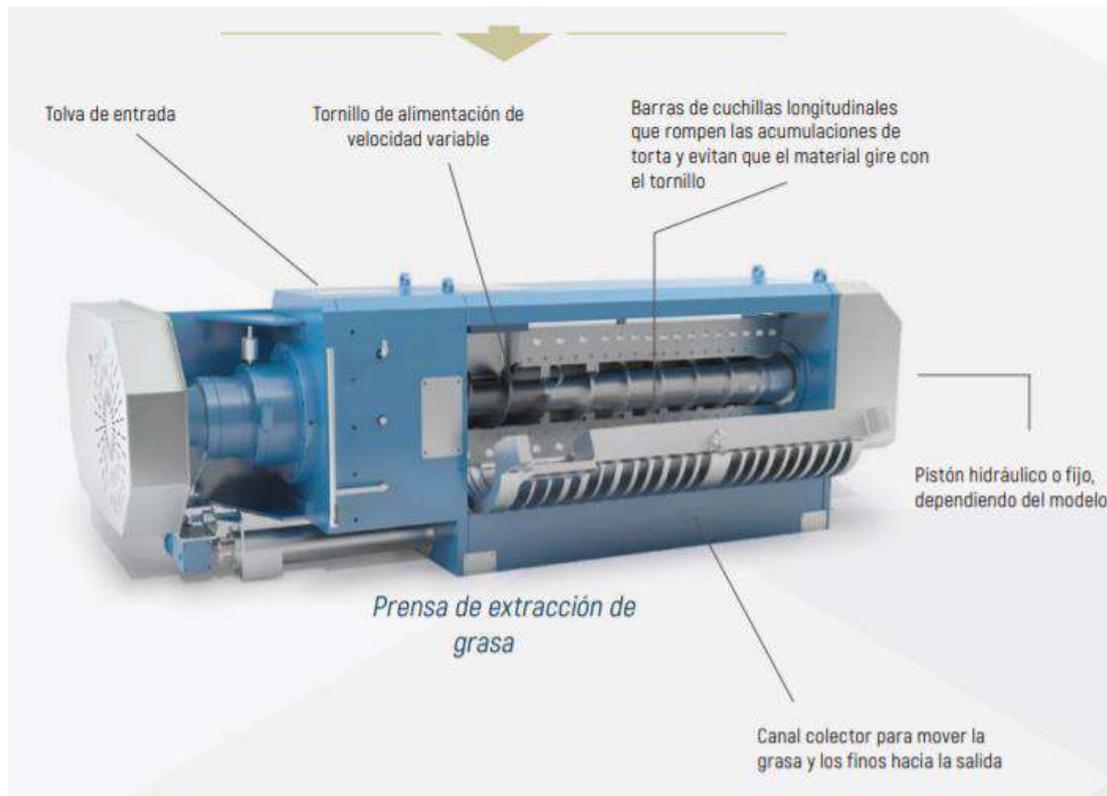


Figura 5.21: Prensa de chicharrón.<sup>[5.17]</sup>

### 5.3.6 Tanques de mezclado (Desgomado)

La última etapa del pretratamiento es el desgomado, el cual se realizará en dos tanques consecutivos agitados. En el primero se realizará un agregado de ácido cítrico concentrado; mientras que en la segunda etapa se añadirá agua para precipitar los fosfatos. Ringers et al<sup>[5.18]</sup> mencionan en su patente que los tiempos de residencia recomendados son de 10 min y de 1 hora respectivamente. Estos tiempos surgen de un promedio del rango de tiempos recomendados.

Conociendo que al primer tanque ingresan  $4.3 \text{ m}^3/\text{h}$  y que el tiempo de residencia que se quiere es de 10 minutos, se obtiene que el primer tanque debe tener un volumen de  $0.7 \text{ m}^3$ . Para el segundo tanque, siguiendo el mismo razonamiento se obtiene un volumen de  $4.3 \text{ m}^3$ .

Debe aclararse que el caudal volumétrico no varía significativamente de una etapa a la siguiente. Debido a que ambos tanques poseen agitación para optimizar el contacto, se debe estimar el gasto energético de los mismos.

Para ello se ha asumido que ambos tanques poseen un diámetro de 1 m, con un impulsor de diámetro igual a un tercio del diámetro del tanque, y que se utilizan turbinas de 6 palas curvadas con baffles, tal que el ancho de baffles sea el 10% del ancho del tanque. Finalmente se supusieron 200 RPM para la agitación del tanque, dado que ha sido demostrado que mayores agitaciones no generan cambios significativos <sup>[5.19]</sup>.

$$Re = N \cdot D_i^2 \cdot \frac{\rho}{\mu}$$

$$Pot = P_o \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D_i^5$$

De esta forma, se obtienen los siguientes resultados para las dos etapas:

Tabla 5.22. Consumo energético para ambas etapas del desgomado.

	Re	Po	Potencia (kW)
<b>Etapas 1</b>	29970	2	0.27
<b>Etapas 2</b>	76713	2	2.85

### 5.3.7 Centrifugación

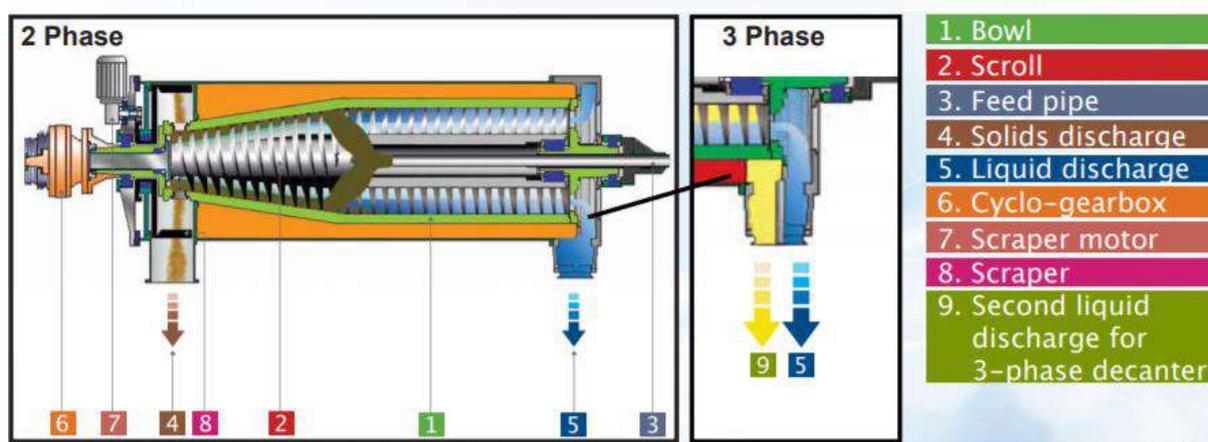
Luego de realizar la etapa de desgomado, es necesario separar los fosfátidos y el agua del sebo. Debido a la proporción entre el agua y el sebo se recomienda realizar una centrifugación para eliminar por completo estos productos.

La empresa “Drycake” ofrece el equipamiento acorde a nuestros requisitos, siendo el equipo DR250 el seleccionado. En la tabla 5.23 se enumeran las principales características técnicas del equipo. <sup>[5.20]</sup>

Tabla 5.23. Características de la centrífuga.

Equipo	Centrífuga DR250
<b>RPM</b>	6000
<b>Capacidad Máxima (m<sup>3</sup>/h)</b>	6
<b>Potencias (kW)</b>	5.5

Longitud (m)	2.11
Ancho (m)	0.61
Alto (m)	1.02



2.261

Figura 5.22. Centrífuga DR250.<sup>[5.20]</sup>

### 5.3.8 Bombas de alta presión (Bombas críticas de la planta)

El último de los equipos auxiliares de suma importancia para incluir en este análisis son las bombas críticas de la planta. ¿Por qué se habla de bombas críticas? Lo cierto es que el número de bombas en cualquier planta es muy elevado, y resultaría ineficiente e impreciso establecer cada una de las bombas necesarias para el proyecto. Se debe recordar que estamos en la etapa de ingeniería básica. Por esto, la idea es presentar y seleccionar las

bombas más importantes (las que no pueden faltar), pudiendo luego estimar el consumo eléctrico de las mismas.

En el presente proyecto se estima que se tendrán 3 bombas críticas:

1. La bomba que permitirá presurizar el sebo a 50 bares para el reactor de hidrólisis. Debe considerarse que el sebo luego debe ascender los 24 m de alto que posee el reactor.
2. La bomba que permitirá presurizar el agua que se recircula a 50 bares. También debe tener en cuenta que el agua debe elevarse unos 24 m aproximadamente (según la altura del reactor calculado en el Capítulo 3).
3. La bomba que permitirá presurizar el agua de la caldera que se encuentra en un ciclo pseudo-cerrado, hasta 50 bar también. No hay cambios de altura considerables ya que se estima que la caldera se encuentra al nivel del suelo.

Pudiendo estimar estos 3 consumos de energía (que son los más grandes en cuanto a bombas se refiere), se puede obtener una idea del consumo eléctrico de las bombas.

El cálculo de la potencia consumida (Trabajo) por cada bomba se puede realizar a través de un balance macroscópico de energía mecánica, o como se conoce en la jerga, con la ecuación de Bernoulli. Se realizan dos simplificaciones. La primera es que no se tienen en cuenta pérdidas por fricción (luego al sobredimensionar el consumo energético total se tendrán en consideración).

La segunda simplificación es que los caños de entrada y salida de la bomba son de igual diámetro (evitando cambios considerables en la velocidad).

$$0 = \frac{\hat{W}}{g} + \cancel{\Delta v} + \Delta h + \frac{\Delta P}{\rho \cdot g} + \cancel{\frac{\Delta (v^2)}{2}}$$

$$Pot = - \frac{\hat{W}}{g} \cdot \rho \cdot g \cdot Q [=] Watts$$

De esta manera, se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 5.24. Resultados de las potencias consumidas por las bombas.

	Consumo eléctrico (kW)
<b>Bomba N° 1</b>	3.34
<b>Bomba N° 2</b>	1.16
<b>Bomba N° 3</b>	6.20

Una aclaración para tener en cuenta es que muchos fabricantes de bombas advierten que las mismas no superan más de los 60° u 80°C. Debido a las temperaturas que se manejan en los 3 casos, fue necesario buscar un proveedor más específico. La empresa “Star Pump Alliance” <sup>[5.21]</sup> provee bombas que cumplen todos los requisitos necesarios. En el caso del sebo también se debe prestar especial atención a la viscosidad que presenta antes de entrar al reactor.

La bomba de pistones (desplazamiento positivo) que ofrece la empresa es de gran utilidad. Incluso para impulsar agua es necesaria ya que no se han encontrado bombas centrífugas que impulsen agua hasta 50 bar, y si lo hacen no soportan más de 60°C.

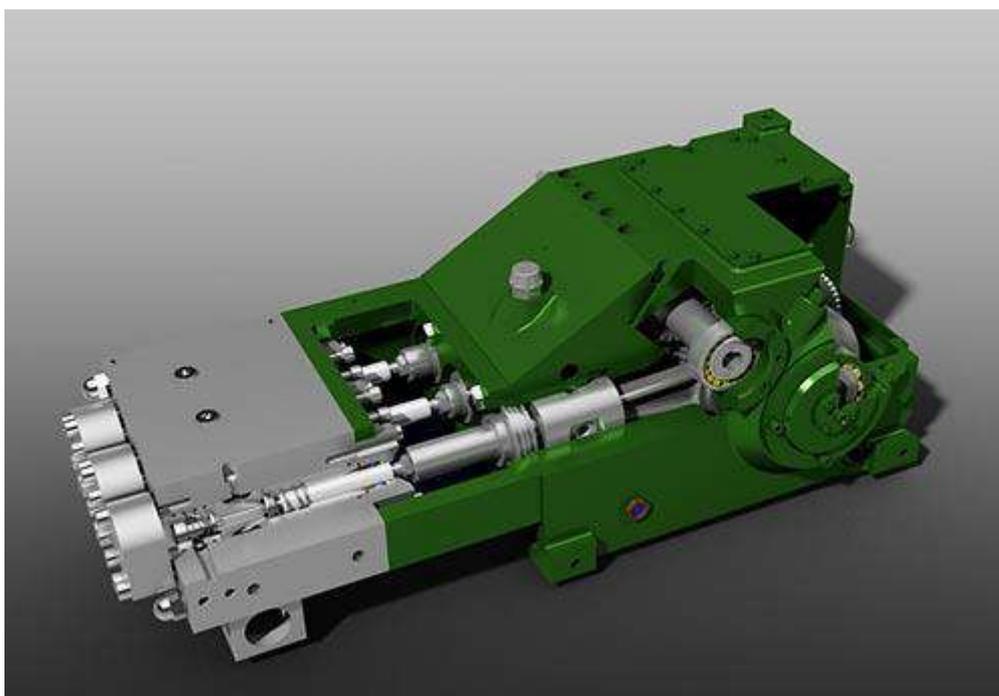


Figura 5.23. Bomba de pistones a utilizar. <sup>[5.21]</sup>

## 5.4 Consumo eléctrico de la planta

Como se ha venido mencionando es muy importante establecer una estimación del consumo eléctrico que generará la planta. En las secciones anteriores se han ido realizando los cálculos correspondientes y algunos ya fueron realizados a lo largo del desarrollo del proyecto (caso de la potencia de agitación de los reactores de glicerólisis). A continuación, se muestra una tabla resumen.

Tabla 5.24. Resumen del consumo eléctrico.

Equipo	Consumo eléctrico (kW)
Trituradora	15
Bomba de sebo	8
Fundidora	45
Tambor rotativo	2.2
Prensa	45
Tanques de mezcla para el desgomado	3.12
Centrífuga	5.5
Bombas críticas (1, 2 y 3)	10.7
Tanques de mezcla de los reactores de glicerólisis	4.5
Equipo de Frío	57.6
Forzador de la torre de refrigeración	11
Total	207.62

En los cálculos no se han tenido en cuenta pérdidas de carga o la cantidad total de las bombas, por ello un criterio utilizado en estas etapas del diseño del proyecto es sobreestimar el consumo por un 20%. No obstante, debe tenerse en cuenta que hay equipos cuyo consumo es significativamente elevado y por ello no se los incluirá para este sobredimensionamiento del 20% (el equipo de frío, la fundidora y la prensa).

Realizando el cálculo se llega a que el consumo total + 20% de sobreestimación es de:

$$Potencia\ total\ de\ la\ planta = 220\ kW$$

Esto avala lo mencionado en la sección 5.2.2 para el cuadro tarifario del consumo eléctrico.

## 5.5 Consideraciones finales

A modo de cierre del capítulo, es importante incluir consumos secundarios pero que serán necesarios en el capítulo siguiente, donde se define la rentabilidad final de la planta.

### ➤ Agua

Tanto el ciclo de la caldera como el de la torre de enfriamiento deberán poseer sus respectivas purgas. En el primero, las sales que posee el agua se concentran una vez que la misma se vaporiza. Existe un límite máximo recomendable para el valor de total de sólidos disueltos (STD) con el que puede trabajarse (2000 ppm en nuestro caso) <sup>[5.23]</sup>. Si se conoce el valor de STD del agua con que se repone, puede calcularse el “número de ciclos de concentración” como la relación entre estos últimos dos valores. La inversa representa el porcentaje de la alimentación a la caldera que debe purgarse. AySA menciona que 400 ppm de STD es el máximo que posee su agua <sup>[5.22]</sup>, lo que nos da que un 20% debe ser la purga de agua.

Para el ciclo de la torre de enfriamiento, el razonamiento es análogo, sólo que en este caso los ciclos de concentración se calculan como el valor de sales en el agua del ciclo de torre sobre el valor de las sales en el agua de reposición. Los valores máximos de los fabricantes de torres para cloruros son de 500 ppm y para sulfatos 500 ppm <sup>[5.24]</sup>. AySA informa 250 ppm del primero y 200 ppm del segundo. Si se calcula el número de ciclos para cada sal y se escoge el peor caso, se obtiene un valor de “2”. Luego, el caudal de purga es:

$$Caudal\ de\ Purga = \frac{Agua\ evaporada}{(Número\ de\ ciclos\ de\ concentración - 1)}$$

En nuestro caso, el caudal de purga es de 2885.55 Kg/h.

Teniendo en cuenta que para reponer contamos con 2460.3 Kg/h de agua, entonces:

- Consumo de agua de red = 2119.4 Kg/h (Para la reposición de la torre y la caldera)

El agua considera que las respectivas purgas son liberadas al desagüe. Como una alternativa a tener en cuenta, puede resultar factible utilizar columnas ablandadoras para recuperar estas corrientes, disminuyendo considerablemente el agua de reposición. Lamentablemente, esta opción no pudo ser explorada en profundidad por problemas de tiempos.

Respecto al agua que se pierde en el desagüe, la temperatura máxima permitida para llevar a cabo lo anterior son 45°C. Esto se ha verificado satisfactoriamente mediante el simulador Unisim Design R460.1.

#### ➤ **Combustible**

Para el consumo de combustible para la caldera, se debe decidir cuál será utilizado. Los más utilizados son el Fuel-Oil y el GNC por su elevado poder calorífico. Para evitar excesivos gastos de transporte se ha decidido seleccionar el gas natural.

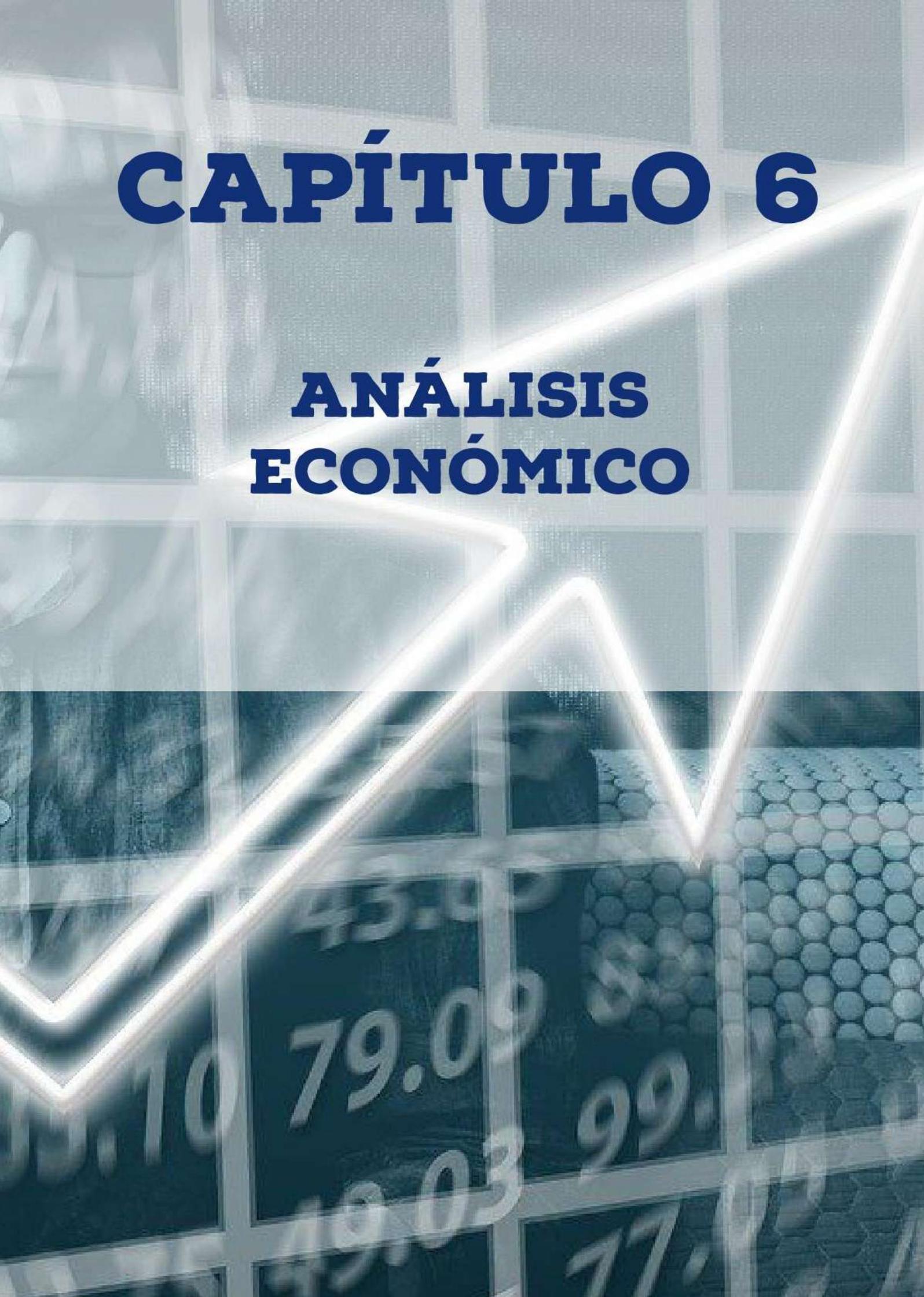
El poder calorífico del mismo se encuentra en cualquier bibliografía y asciende a 38874 Kj/m<sup>3</sup>. Siendo que el calor necesario para brindarle a la caldera es de 2856 kW, se deben entregar 0.0734 m<sup>3</sup>/s (o 264.5 m<sup>3</sup>/h) a la caldera.

Si se considera que en realidad la combustión no es perfectamente eficiente, debe en realidad alimentarse una cantidad mayor de gas natural. Para calderas de este estilo la eficiencia suele ascender hasta un 80%, por lo que la cantidad de gas a alimentar es de 330.6 m<sup>3</sup>/h.<sup>[5,25]</sup>

Todos estos valores serán de suma utilidad en el capítulo siguiente.

# CAPÍTULO 6

## ANÁLISIS ECONÓMICO



## Objetivos

- Introducir conceptos básicos asociados a los aspectos económicos de un proyecto de ingeniería.
- Presentar una estimación del costo de inversión (CapEx) requerido para el proyecto.
- Presentar una estimación del costo de operación (OpEx) para cada uno de los productos y subproductos que permita realizar una comparación con los precios de mercado.
- Presentar un cronograma preliminar del proyecto.
- Realizar un análisis de la justificación de la inversión:
  - Cuadro de fuentes y usos o flujo de caja
  - Utilización de indicadores de rentabilidad (TIR; tiempo de repago; punto de equilibrio; etc.)
  - Análisis de sensibilidad (variaciones en variables críticas).

## 6.1 Capex

### 6.1.1 Inversión en equipos

Una gran parte de métodos económicos para la estimación de la inversión fija se basa en conocer la inversión de los equipos ya instalados en planta. Este es el caso del método de factores de Chilton (1949), y es el que se utilizará para tener una noción del capital económico necesario para poner en marcha el proyecto. Una salvación que debe considerarse es que, como todo método, posee un margen de error (+/- 30%), el cual será analizado con más detalle más adelante.

Un equipo ya instalado en planta posee (de forma simplificada) tres componentes a tener en cuenta para saber su costo:

1. **El precio del equipo en sí:** Materiales, construcción y transporte hasta puerto de origen (Precio FOB).
2. **El traslado y nacionalización:** Si el equipo se compra a un proveedor del exterior, deben considerarse el cargo de Flete, seguros, e importación.
3. **La Instalación:** Una vez que el equipo llega a la planta, operarios especializados aseguran su correcta instalación. Este gasto no se incluye en el precio del equipo, si bien (en general) es realizado por la empresa a quien se los compra.

Para conocer el precio de los equipos, lo más preciso sería contactarse directamente con proveedores específicos. Debido al tiempo que requiere este proceso, ya que muchos de ellos ni siquiera están dispuestos a pasar la información a estudiantes, se reservó esta vía para dos equipos que son sumamente específicos de la operación: La torre de hidrólisis y la fundidora. En este punto se le realizan agradecimientos a las empresas *Phoenix Ltd.* y *Anco Eaglin* por la excelente predisposición a la hora de brindarnos los presupuestos.

La estimación del resto de precios se realizaron mediante páginas web diseñadas para este propósito como por ejemplo, la provista por la editorial McGraw Hill<sup>[6.1]</sup>. No obstante, los precios que se encuentran cargados en estos sitios son desactualizados. Para corregirlos es necesario conocer el “factor de tiempo”. Existen múltiples fuentes de donde sacar esta información; en este proyecto se utilizaron los datos de la página web del banco federal de St. Louis<sup>[6.2]</sup>.

$$\text{Inversión actual ( U\$ D )} = \text{Inversión en el año " t " } \cdot \frac{\text{Factor de tiempo del año actual}}{\text{Factor de tiempo de año " t "}}$$

Siendo que en general las estimaciones de costo se realizan en función de los parámetros de diseño, no es necesario hacer correcciones por capacidad.

Para los costos de flete, seguro y nacionalización se considera que los mismos equivaldrá a un 30% del precio de los equipos, según la recomendación vista en la materia “Ingeniería Económica”. Cálculos con mayor precisión son complejos para realizar debido a los numerosos ítems y aranceles que la aduana tiene en cuenta. Los equipos que se consideran exentos de este cargo (o, en otras palabras, que pueden ser construidos en el país debido a su amplia necesidad) son:

- Torres de destilación.
- Tanques de almacenamiento.
- Tanques agitados.

Por último, a todos los equipos ya nacionalizados en el año actual se le sumará un porcentaje de instalación del 37,5% del precio original. Se toma este valor ya que es el promedio entre los valores propuestos por la cátedra de “Ingeniería Económica”: 20% para ingeniería inmediata y 55% para instalación compleja.

Tabla 6.1. Precio de los equipos necesarios.

<b>Equipo</b>	<b>Precio actualizado a 2020 (U\$D)</b>	<b>Costo de los equipos (transporte + seguro + instalación) (U\$D)</b>
<b>Tornillo sin fin</b>	12.588,9	21.086,4
<b>Trituradora</b>	33.064,4	55.383,0
<b>Bomba de tornillo</b>	76.480,7	128.105,1
<b>Sistema de 4 eyectores</b>	111.685,3	187.073,0
<b>Filtro de sebo</b>	30.790,7	51.574,4
<b>Prensa</b>	57.192,9	95.798,0
<b>Tanque desgomado 1</b>	12.367,1	17.004,7
<b>Tanque desgomado 2</b>	33.453,6	45.998,7
<b>Centrífugas</b>	81.652,0	136.767,1
<b>Bomba Crítica 1</b>	8.169,8	11.233,5
<b>Bomba Crítica 2</b>	9.990,5	13.737,0
<b>Bomba Crítica 3</b>	5.841,3	8.031,8
<b>Fat Splitting</b>	550.000,0	921.250,0
<b>Reactores de glicerólisis</b>	69.503,7	95.567,5
<b>Decantador de 3 fases</b>	11.690,0	19.580,7
<b>Decantador simple</b>	43.200,3	72.360,5
<b>Separadores Flash</b>	71.000,0	118.925,0
<b>Torre de destilación palmítico</b>	309.355,1	425.363,35
<b>Torre de destilación glicerina</b>	17.404,1	23.930,7
<b>Cristalizador 1</b>	53.568,6	89.727,55
<b>Cristalizador 2</b>	22.406,6	37.530,5
<b>Cristalizador 3</b>	16.406,2	27.580,6
<b>Filtro 1</b>	124.454,6	208.461,5
<b>Filtro 2</b>	43.467,7	72.808,5
<b>Filtro 3</b>	43.467,8	72.808,5
<b>Torre de enfriamiento</b>	163.797,0	274.359,9

<b>Caldera</b>	397.133,2	665.198,1
<b>Equipo de frio</b>	176.500,0	295.637,5
<b>Intercambiador 1</b>	133.744,6	224.022,2
<b>Intercambiador 4</b>	8.701,7	14.575,4
<b>Intercambiador 5</b>	20.741,1	34.741,4
<b>Intercambiador 6</b>	1.192,0	1.996,6
<b>Intercambiador 7</b>	3.456,8	5.790,2
<b>Intercambiador 8</b>	18.714,7	31.347,1
<b>Intercambiador 9</b>	20.621,9	34.541,7
<b>Fundidora</b>	500.000,0	837.500,0
<b>Catalizador</b>	103.752,0	128.133,72
<b>Tanque de almacenamiento de oleico</b>	296.800,0	408.100,0
<b>Aislante</b>	43.821,5	60.254,52
<b>Total</b>	<b>3.738.238,6</b>	<b>5.980.630,6</b>

## 6.1.2 Inversión directa e indirecta

A continuación, se procederá con la estimación de la inversión fija acorde al método de los factores. El mismo le asigna a cada componente de la inversión un factor (cuyo valor varía según qué componente se esté analizando). El método propone un rango de valores aceptables a tomar para cada componente, pero es decisión de quien realice el método seleccionar los valores exactos.

Por un lado, la inversión directa se compone de:

- *Tuberías de proceso (f1)*: Dado que en la planta se manipulan tanto líquidos, como gases, como sólidos se ingresa en la categoría de tuberías de proceso mixtas. No obstante, gran parte de la planta maneja fluidos con lo cual se decide utilizar un factor de 0,3.

- *Instrumentación (f2)*: Debido a las altas presiones de algunos equipos y sus respectivos sistemas de control, se considera que la planta posee un control complejo centralizado. Se asume un factor de 0,125.
- *Edificación (f3)*: Al analizar plantas ya existentes, se ha observado como práctica usual que la torre de hidrólisis (por ejemplo) se encuentre en el exterior. Por ello se considera a la planta como una construcción semi-abierta. De igual forma la gran mayoría de los equipos se encontrarán en lugares cerrados y por ello el factor que se asume es de 0,6.
- *Plantas de servicio (f4)*: Siendo que se planea instalar en un parque industrial, no se considera que deban adicionarse plantas de servicio adicionales significativas. Se toma un factor 0,05.
- *Conexiones entre unidades (f5)*: Por lo mencionado en el factor “f3”, es evidente que algunas secciones de la planta quedarán espaciadas. Se asume un factor de 0,1.

$$\text{Inversión directa (ID)} = \text{Inversión en equipos} \cdot (1 + f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5)$$

La inversión indirecta, por otro lado:

- *Ingeniería y construcción (f1)*: Nuevamente, debido a los recaudos que se deben tener por las altas presiones que se manejan en la planta y por la complejidad de los equipos a utilizar a lo largo del proceso, se considera un factor de 0,425.
- *Factores de tamaño (f2)*: Por la capacidad de diseño de la planta, no se espera que sea una unidad comercial grande (como sí lo sería una empresa multinacional). Se asume un factor de 0,1.
- *Contingencias (f3)*: Por cualquier inconveniente no previsto se asume un factor de 0,25.

$$\text{Inversión Fija (IF)} = \text{ID} \cdot (1 + f_{I1} + f_{I2} + f_{I3})$$

Tabla 6.2: Factores de la inversión directa.

	Factores de la inversión directa.	Valor adoptado
f1	Tuberías de Proceso	0,3
f2	Instrumentación	0,125
f3	Edificios de Fabricación	0,6
f4	Plantas de servicios	0,05
f5	Conexiones entre unidades	0,1
	<b>Total</b>	<b>1,075</b>

Tabla 6.3: Factores de la inversión indirecta.

	Factores de la inversión indirecta	Valor adoptado
f11	Ingeniería y Construcción	0,425
f12	Factores de tamaño	0,1
f13	Contingencias	0,25
	<b>Total</b>	<b>0,775</b>

De lo anterior resulta:

$$IF = 22.027.410,1 \text{ U\$ D}$$

### 6.1.3 Terreno

En el Capítulo 1 se definió que nuestra planta se ubicará en el parque industrial Villa de Luján, en Avellaneda.

Se requiere de una estimación del área necesaria para la planta. Con dicho fin, se encontró en bibliografía el método Guerchet, el cual permite estimar el área de proceso necesaria a partir del área de cada equipo. <sup>[6.3]</sup>

Este método define 3 superficies:

1. *Superficie estática (Ss)*: Es el área que ocupan los equipos y máquinas. Sale del dimensionamiento de equipos.
2. *Superficie de gravitación (Sg)*: Es la superficie que utilizan los operarios para utilizar los equipos. Se obtiene multiplicando la superficie estática de cada equipo por el número de lados que se considera que se utilizará cada uno de ellos.
3. *Superficie de evolución (Se)*: Es la superficie que se reserva para la movilidad del personal y de los eventuales medios de transporte (Ej: Zorras, montacargas). Se obtiene multiplicando a la suma de Ss y Sg, por un factor “K” que depende del tipo de industria.

Para los equipos cilíndricos o esféricos, se considera que los operarios lo operarán de 2 “lados”. El área total para la zona de proceso sale de la suma de Ss, Sg y Se.

Para una industria como la nuestra, “K” suele tomar un valor de entre 2 y 3. Se asume el promedio (2,5).

Tabla 6.4: Método de Guerchet

Equipo	Ss (m <sup>2</sup> )	Cantidad de lados que se operan los equipos	Sg	Se	Sg+Ss+Se	(Sg+Ss+Se).Número de equipos
<b>Tornillo sin fin</b>	1,61	2	3.22	12.075	16.905	16.905
<b>Trituradora</b>	2,5	2	5	18.75	26.25	35.75
<b>Bomba de tornillo</b>	1	4	4	12.5	17.5	35
<b>Filtro de sebo</b>	3,04	2	6.08	22.8	31.92	31.92
<b>Prensa</b>	5	4	20	62.5	87.5	87.5
<b>Tanque desgomado 1</b>	0,8	2	1.6	6	8.4	8.4
<b>Tanque desgomado 2</b>	2,02	2	4.04	15.15	21.21	21.21
<b>Centrífugas</b>	2.56	2	5.12	19.2	26.88	26.88
<b>Bomba Crítica 1</b>	0,5	4	2	6.25	8.75	8.75
<b>Bomba Crítica 2</b>	0,5	4	2	6.25	8.75	8.75
<b>Bomba Crítica 3</b>	0,5	4	2	6.25	8.75	8.75
<b>Fat Splitting</b>	0,39	2	0.78	2.925	4.095	4.095

<b>Reactores de glicerólisis</b>	2,37	6	14.22	41.475	58.065	58.065
<b>Decantador de 3 fases</b>	1,1	4	4.4	13.75	19.25	19.25
<b>Decantador simple</b>	11,25	4	45	140.625	196.875	196.875
<b>Separadores Flashes</b>	0.82	2	8.2	22.55	31.57	157.85
<b>Torre de destilación palmítico con accesorios</b>	3,33	2	6.66	24.975	34.965	34.965
<b>Torre de destilación glicerina</b>	0,35	2	0.7	2.625	3.675	3.675
<b>Cristalizador 1</b>	3,14	2	6.28	23.55	32.97	32.97
<b>Cristalizador 2</b>	1.22	2	2.44	9.15	12.81	12.81
<b>Cristalizador 3</b>	0,785	2	1.57	5.8875	8.2425	8.2425
<b>Filtro 1</b>	1,2	4	4.8	15	21	21
<b>Filtro 2</b>	0,054	4	0.216	0.675	0.945	0.945
<b>Filtro 3</b>	0,022	4	0.088	0.275	0.385	0.385
<b>Torre de enfriamiento</b>	10,3	4	41.2	128.75	180.25	180.25
<b>Caldera</b>	5	4	20	62.5	87.5	87.5
<b>Equipo de frio</b>	6,64	4	26.56	83	116.2	116.2
<b>Intercambiador 1</b>	2,4	4	9.6	30	42	42
<b>Intercambiador 4</b>	0,8	4	3.2	10	14	14
<b>Intercambiador 5</b>	0,35	4	1.4	4.375	6.125	6.125
<b>Intercambiador 7</b>	0,15	4	0.6	1.875	2.625	2.625
<b>Intercambiador 8</b>	1	4	4	12.5	17.5	17.5
<b>Intercambiador 9</b>	0,15	4	0.6	1.875	2.625	2.625
<b>Fundidora</b>	13,6	4	54.4	170	238	238
<b>Tanque de almacenamiento de oleico</b>	78,5	2	157.08	589.05	824.67	824.67

Área total (m <sup>2</sup> )						2372
------------------------------	--	--	--	--	--	------

A fines prácticos, y para redondear se considerará 2500 m<sup>2</sup> como el área de proceso. Este método, si bien es útil, no permite estimar el área necesaria para el comedor, las oficinas, estacionamientos, áreas ociosas, almacenamiento, etc.

Dado que en la bibliografía no ha sido posible encontrar métodos de estimación para ellas, se considera que el terreno a comprar será 4 veces mayor al área de proceso calculada (es decir, 1 hectárea), de forma de no subestimar la inversión necesaria para el terreno.

Llegados a este punto, se le realiza un nuevo agradecimiento a los trabajadores del parque industrial Villa de Luján, por brindarnos el precio promedio del m<sup>2</sup> sin edificar en dicho parque (80 U\$D/m<sup>2</sup>)

$$\text{Costo del Terreno ( U\$ D )} = 800.000$$



Figura 6.1. Plano del parque Villa Lujan.

Como se observa, existen numerosos espacios disponibles.

## 6.1.4 Inversión fija total

$$\text{Inversión Fija Total (IFT)} = IF + \text{Terreno}$$

$$\text{Inversión Fija Total (IFT)} = 22.827.410,1 \text{ U\$ D}$$

## 6.2 Costos de producción

Para definir correctamente la factibilidad del proyecto, es necesario estimar a cuánto ascienden los costos de producción. Los mismos se subdividen en dos categorías: Costos Fijos y Costos Variables. Los costos fijos son aquellos que son independientes de la cantidad de unidades, mientras que los variables son dependientes de cuanto se fabrique. Todos los cálculos se realizarán en base anual.

Tabla 6.5. Costos variables y fijos.

Costos variables	Costos Fijos
Costo de Materia Prima	Costos de Depreciación
Costo de envases	Costos de impuestos
Costo de mano de obra	Costos de seguros
Costo de supervisión	Costos de financiación
Costo de servicios	Costo de ventas y Distribución
Costo de mantenimiento	Costo de Dirección y Administración
Costo de suministros	Costo de Investigación y Desarrollo
Costo de laboratorio	
Costo de Regalías y Patentes	

## 6.2.1 Costos Variables

### 6.2.1.1 Costo de Materia Prima

El costo de materia prima suele representar en las industrias un monto considerable de los costos totales. No obstante, en este proyecto debe recordarse que como materia prima se tiene la grasa que es considerada un desperdicio muchas veces; repercutiendo en un bajo valor de venta.

Dado que no se ha tenido información actualizada y precisa sobre el precio de la grasa, se ha optado por realizar un relevamiento primario de la información. Para ello se han realizado consultas en Mar del Plata, Balcarce y Miramar; así también como en Buenos Aires (pero con una tasa de respuesta casi despreciable). La información del relevamiento se puede observar en la siguiente tabla:

Tabla 6.6. Datos relevados de forma primaria

Establecimiento	Dirección	Precio del sebo (\$/Kg) (Pesos Argentinos)
Carnicería "La Ternerita"	Av. Jara 3098 (Mar del Plata)	0,8
Carnicería "El Tello"	Rodríguez Peña 5198 (Mar del Plata)	0,05
Compañía Argentina de Carnes "Pampeana"	-	0,1
Carnicería "Lo de Bruno"	Av. Constitución 8872 (Mar del Plata)	0,23
Frigorífico 90	Libertad 5009 (Mar del Plata)	4
Frigorífico San Jorge	Libertad 4559 (Mar del Plata)	4
Autoservicio San Antonio (Carnicería)	Calle 23 2266 (Miramar)	0
Autoservicio "Lo de Juampi" (Carnicería)	Calle 0 y 699 (Chapadmalal)	0

Carnicería PCJ Premium	Calle 11 y 21 (Balcarce)	2
Carnicería Las Nenas	Calle 31 y 12 (Balcarce)	0,5
Carnicería San Cayetano	Ituzaingó 5774 (Mar del Plata)	2
Frigorífico La Piara	Av. Larrazabal 2480, CABA	2
Frigorífico ABC	Calle 27 y Av Kelly (Balcarce)	2
Carnicería Todo Carne	Calle 27 y Av Kelly (Balcarce)	1

Como puede observarse el precio de la grasa no es único. Si bien se ha planteado la posibilidad al comienzo del proyecto de buscar la materia prima tanto en carnicerías como en frigoríficos, puede resultar incorrecto suponer un promedio pesado, siendo que no se conoce con exactitud cuál es el porcentaje de la materia prima que ingresa a la planta, proveniente de carnicerías o de frigoríficos. Por ello se ha decidido tomar como precio el peor caso de los precios del relevamiento realizado.

$$\text{Costo MP} = 4\$ / \text{KG} = 46,69 \text{ U\$ D/Ton}$$

Dado que la capacidad de la planta fue proyectada para 5 ton/h (43.800 ton/año), el costo de la MP asciende a:

$$\text{Costo MP} = 2.044.102,2 \text{ U\$ D/año}$$

No obstante, sería incorrecto asumir este costo como el único de la materia prima, siendo que, al ser tan barato, es probable que el transporte sea significativo. En el Ministerio de Transporte<sup>[6.4]</sup> se encontró las tarifas vigentes a diciembre del 2019 para transporte terrestre. Considerando un radio de búsqueda de 33 km a la redonda, la tarifa de transporte asciende a:

$$\text{Costo de transporte de MP} = 400,05 \$ / \text{ton} = 5.12 \text{ U\$ D/ton}$$

$$\text{Costo de transporte de MP} = 204.435,7 \text{ U\$ D/año}$$

$$\text{Costo total de MP} = 2.248.537,9 \text{ U\$ D/año}$$

## 6.2.1.2 Costos de envases

El producto terminado debe considerar los envases necesarios para su logística y distribución hasta llegar a los clientes. Es por ello que debe decidirse la forma de comercialización de cada producto.

Debido a que los productos tendrán destinos internacionales se ha decidido adoptar una logística del tipo “FCA (Free Carrier)”, en la cual el transporte desde el puerto de origen en adelante, queda a cargo de los clientes.

- Productos sólidos: En esta categoría entran el ácido esteárico, el ácido palmítico, la harina de carne (como producto secundario) y el emulsificante GMS 40 (Mezcla MG+DG): Debido al volumen de productos a manejar y que deben ser exportados, se ha decidido comercializar todos estos productos en lo que se llama “Bulk Bags” o “Big Bags”.



Figura 6.2. “Bulk Bags”

Las mismas poseen capacidad de almacenamiento de hasta 2,1 m<sup>3</sup> o 1360,7 Kg de producto. Sabiendo la cantidad de producto que se espera producir al cabo de un año se puede estimar la cantidad de “Big Bags” necesarias. Puede comprobarse que

debido a la densidad de los productos siempre se alcanza primero el límite de peso de la bolsa.

Tabla 6.7. Cantidad de producto terminado al cabo de un año (Producción nominal).

<i>Producto</i>	<i>Cantidad producida al 100% de capacidad de la planta (ton/año)</i>
Ácido esteárico al 90%	1.997,3
Ácido palmítico al 95%	4.286,9
Ácido oleico (líquido) al 80%	8.098,9
Harina de Carne (Chicharrón)	4.607,7
Emulsificante GMS 40	11.947,0

En la página web de “Bag Corp” se encuentra que el precio de cada “Big Bag” es de 37,04 USD. [6.10]

De los datos expuestos anteriormente se puede calcular la siguiente tabla:

Tabla 6.8. Cantidad de producto terminado al cabo de un año.

<i>Producto</i>	<i>Big Bags Necesarias en un año</i>	<i>Costo del envase (USD/año)</i>
Ácido esteárico al 90%	1.469	50.048,8
Ácido palmítico al 95%	3.151	107.422,7
Harina de Carne (Chicharrón)	3.387	115.395,1
Emulsificante GMS 40	8.781	299.168,7
<b>Total</b>	<b>16.790</b>	<b>572.035,3</b>

- *Producto líquido*: En esta categoría entra el ácido oleico. El mismo será almacenado en un tanque diseñado para este propósito en planta. Luego camiones cisterna

contratados transportarán el contenido hasta el puerto de origen donde será enviado a su destino. Debido a la logística que se plantea para el transporte, no se asignan cargos en esta sección; sino que se asumen que se ya se encuentran incluidos dentro de “Costos de venta y distribución” más adelante.

### 6.2.1.3 Costos de Mano de Obra

Otro aspecto fundamental a la hora de estimar los costos de operación es precisamente los costos por mano de obra. Estos últimos incluyen los sueldos a los obreros y/o empleados que están relacionados directamente con el proceso productivo.

La cantidad de operarios a emplear suele ser difícil de estimar si no se posee experiencia previa en el rubro, afortunadamente Henry Wessel desarrolló un método para estimar este valor en función de la capacidad de la planta y sus características. A continuación, se muestra el gráfico.

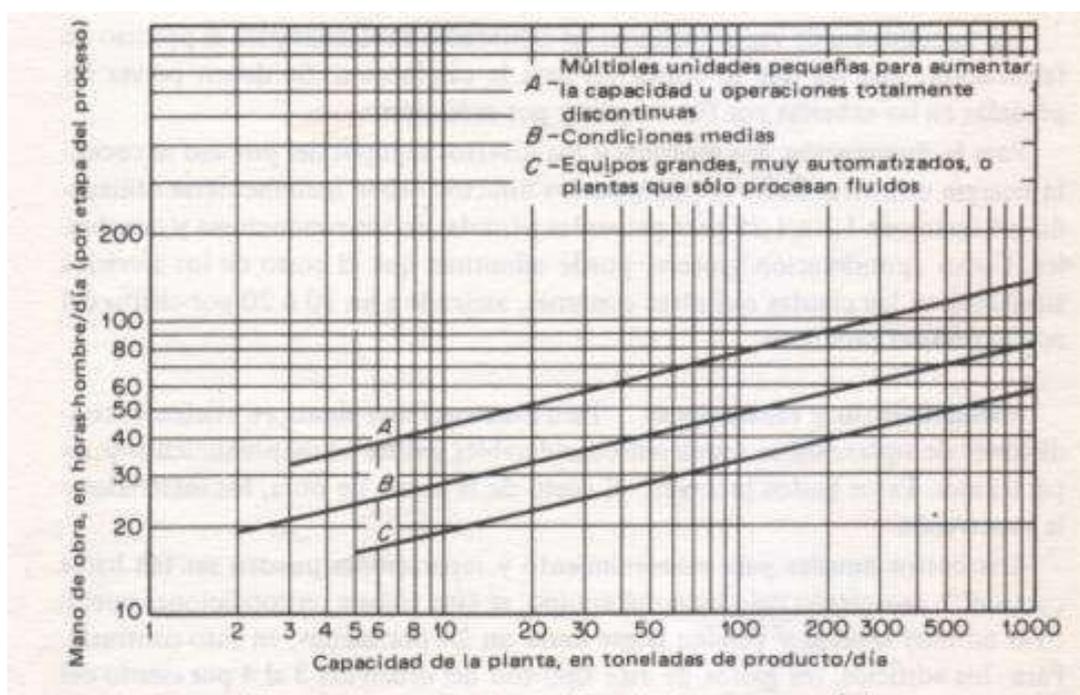


Figura 6.3. Requerimientos de mano de obra en industrias de procesos químicos.

Sabiendo que la capacidad de producción de la planta es de aproximadamente 82 ton/día (considerando todos los productos y subproductos), y considerando que el proceso a

desarrollar ha sido estudiado en profundidad, se puede concluir que se conocen las mejores condiciones para el mismo; donde se han desarrollado también los procesos de control necesarios. Así, se encuentra que se necesitan 30 horas hombre/etapa.día.

Ahora bien, se puede subdividir a la planta en 12 etapas claramente diferenciadas:

1. Trituración
2. Fundición
3. Filtración y prensado
4. Desgomado y centrifugado
5. Reacción de hidrólisis.
6. Destilación del ácido palmítico
7. Cristalización
8. Decantación de los AG
9. Destilación de glicerol
10. Reacción de glicerólisis
11. Producción de vapor (Caldera)
12. Enfriamiento de agua

Esto da como resultado un total de por lo que serán necesarias 360 horas hombre por día. Y siendo que en la planta se deciden adoptar turnos de 8 hs diarias para cada empleado, se requeriría un total de 45 operarios/día. Debe tener en cuenta que deben cubrirse los francos de los empleados, con lo cual la cantidad de personas contratadas en la empresa será mayor. Si se adopta un esquema de rotación 6x2 (es decir, que los empleados trabajan 6 días y descansan 2), basta con agregar una cantidad de personas equivalente a las que hay en un turno de trabajo (es decir 15). En resumen, se necesitarán 60 operarios contratados/día.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
	Lu	Mar	Mie	Jue	Vier	Sab	Dom	Lu	Mar	Mie	Jue	Vier	Sab	Dom	Lu	Mar	Mie	Jue	Vier	Sab	Dom	Lu	Mar	Mie	Jue	Vier	Sab	Dom	Lu	Mar	Mie
Grupo 1	T	T	T	T	D	D	M	M	M	M	M	M	D	D	N	N	N	N	N	N	N	D	D	T	T	T	T	T	D	D	M
Grupo 2	D	D	N	N	N	N	N	N	D	D	T	T	T	T	T	D	D	M	M	M	M	M	M	M	D	D	N	N	N	N	N
Grupo 3	M	M	M	M	M	M	D	D	N	N	N	N	N	N	D	D	T	T	T	T	T	T	T	D	D	M	M	M	M	M	D
Grupo 4	N	N	D	D	T	T	T	T	T	T	D	D	M	M	M	M	M	M	D	D	N	N	N	N	N	N	D	D	T	T	T

Figura 6.4. Grilla de horarios en un sistema 6x2

En Argentina, el precio que se le paga a los operarios de plantas Químicas es en promedio de 161 \$/h.<sup>[6.5]</sup> Considerando un recargo que debe realizarse por cargas sociales para los empleados (se asume un 37,5%), el precio final de la hora hombre queda en 221,37 \$/h.

De todo lo anterior es fácil calcular que el costo de mano de obra anual es de:

$$\text{Costo de MO} = 425.413,1 \text{ U\$ D/año}$$

### 6.2.1.4 Costo de supervisión

Este componente del costo comprende los salarios del personal responsable de la supervisión directa de las operaciones realizadas en la planta. El costo de supervisión puede considerarse entre el 10- 25% del costo de la mano de obra directa.

En este caso se emplea un valor promedio (17,5%).

$$\text{Costo de supervisión} = 79.189,8 \text{ U\$ D/año}$$

### 6.2.1.5 Costo de servicios

Este componente del costo contempla los servicios que se requieren para realizar la producción del bien. Entre los servicios, en general, se incluyen energía eléctrica, gas natural, agua, vapor, aire comprimido, entre otros.

No existe una estimación para su costo, sino que debe calcularse acorde a las tarifas de cada país/provincia/ciudad.

#### 6.2.1.5.1 Costo de Energía Eléctrica

En el capítulo anterior se estimó que la potencia eléctrica consumida por la totalidad de la planta era de 220 kW. Dado que el parque industrial donde se radicará la planta se encuentra en la zona Sur de Buenos Aires, corresponde utilizar los cuadros tarifarios de EDESUR como proveedora de este servicio. Los mismos pueden encontrarse en la página Web del Ente Nacional Regulador de Energía [6.6].

Nuestra planta recae sobre la clasificación de “Usuarios Generales, consumo de baja tensión para menos de 300 kW”.

Tabla 6.9. Cuadro tarifario de EDESUR a agosto del 2020.

<b>Cargo Fijo</b>	<b>4439,38 \$/mes</b>
<b>Cargo por potencia contratada</b>	<b>306,61 \$/kW-mes</b>
<b>Cargo por potencia adquirida</b>	<b>62,43 \$/kW-mes</b>
<b>Cargo variable en horario valle</b>	<b>2,279 \$/kWh</b>
<b>Cargo variable en horario pico</b>	<b>2,488 \$/kWh</b>
<b>Cargo variable en horario resto</b>	<b>2,383 \$/kWh</b>

Se define como horario “pico” al gasto de energía que se realiza entre las 18 y las 23 hs del día. El horario “valle” corresponde al horario entre las 23 y las 05 hs. Finalmente el horario “resto” abarca a lo restante del día (de 05 a 18 hs). Debido a la diferencia de precio se establece un precio tomando un promedio ponderado (es decir, se pondera según cuantas horas del día abarca cada sección):

$$\text{Precio ponderado ( \$ / kWh)} = \frac{5 \cdot 2,488 + 6 \cdot 2,279 + 13 \cdot 2,383}{24} = 2,378 \text{ \$ / kWh}$$

Conociendo además que un kWh equivale a 3600 kJ, y que un kW-mes son 2.592.000 kJ, se puede establecer todas las tarifas como función de los kJ consumidos.

$$\text{Consumo de energía anual de la planta ( kJ)} = 6.937.920.000,0$$

$$\text{Costo de la energía eléctrica} = \text{Cargos fijos anuales} + \text{Cargos variables anuales}$$

$$\text{Costo de la energía eléctrica} = 55.071,3 \text{ U\$ D/año}$$

## 6.2.1.5.2 Costo de agua

En el capítulo anterior también se estableció la necesidad de agua para el proceso, que asciende hasta 2,12 m<sup>3</sup>/h. Pasado a consumo anual se necesitan 18.562,4 m<sup>3</sup>/año.

Según como indica el siguiente mapa, nuestras instalaciones serán provistas de agua por parte de la empresa AySa.



Figura 6.5. Zona de cobertura de AySa.

El valor de agua se obtiene de la página web de AySA (aguas y saneamientos argentinos) [6.7], obteniéndose un valor de 25,5822 \$/m<sup>3</sup>.

$$\text{Costo de agua} = 5.540,4 \text{ U\$ D/año}$$

### 6.2.1.5.3 Costo de Gas Natural Comprimido

Un último servicio vital para el funcionamiento de la planta es el de GNC, siendo que será el combustible de la caldera. Sin el mismo, no se podría llevar a cabo el proceso y por ende no puede ser excluido. El consumo de gas necesario fue calculado en el capítulo anterior.

Las tarifas para el gas se buscaron en la página web de Metrogas [6.9], encontrándose para una planta como la aquí expuesta (usuarios categoría P3):

Tabla 6.10. Cuadro tarifario mensual de Metrogas para Usuarios P3 (SIN IMPUESTOS).

Cargo fijo	2.119,31 \$/mes
Cargo Variable (de 0 a 1000 m <sup>3</sup> )	10,58 \$/m <sup>3</sup>
Cargo Variable (de 1001 a 9000 m <sup>3</sup> )	10,36 \$/m <sup>3</sup>
Cargo Variable (de 9001 en adelante)	10,14 \$/m <sup>3</sup>

El consumo mensual de gas de la planta es de 238.039,2 m<sup>3</sup>, dando un gasto por mes de 2.415.924,5 \$. Realizando las conversiones a años:

$$\text{Costo anual de GNC} = 338.236,1 \text{ U\$ D/año}$$

### 6.2.1.6 Costo de Mantenimiento

Este rubro incluye costos de materiales y mano de obra (empleados y supervisores), empleados en planes de mantenimiento preventivos y en reparaciones debidas a roturas o desperfectos en el funcionamiento.

En caso de no tener información adicional, este costo se puede estimar como un porcentaje de la inversión en equipos. Una buena práctica de mantenimiento programado y no programado suele abarcar entre un 2 y un 3% del capital de los equipos instalados. En el capítulo siguiente se profundizará un poco sobre recomendaciones y lineamientos dados por API para la integridad mecánica de los equipos estáticos. Para los fines económicos, el mantenimiento se considerará un 3% de lo antes mencionado.

$$\text{Costo de mantenimiento} = 179.418,9 \text{ U\$ D/año}$$

### 6.2.1.7 Costo de suministros

El costo de suministro incluye los materiales usados en la planta excluyendo los ítems que ya fueron considerados en los rubros correspondientes a materia prima, materiales de reparación o embalaje. Jelen considera este costo como un 0,5 a 1 % de la inversión fija de la planta. Para su estimación se consideró un valor promedio (0,75%).

$$\text{Costo de suministros} = 165.205,57 \text{ U\$ D/año}$$

## 6.2.1.8 Costo de Laboratorio

Los gastos por laboratorio incluyen el gasto de los ensayos de laboratorio para el control de las operaciones y el control de la calidad de los productos. Si no se conocen los costos, a priori se los puede estimar como un 11% de la mano de obra directa.

$$\text{Costo de Laboratorio} = 49.776,4 \text{ U\$ D/año}$$

## 6.2.1.9 Costo de regalías y patentes

Cualquier licencia de producción que deba pagarse sobre la base de producción debe ser considerada como costo de producción. No obstante, la rama de la oleoquímica tiene aproximadamente un siglo desde su auge, y los procesos que se utilizan no se encuentran en la actualidad patentados. Por ello, este costo es nulo.

$$\text{Costo de regalías} = 0 \text{ U\$ D/año}$$

## 6.2.2 Costos Fijos

### 6.2.2.1 Costo de Depreciación

Depreciación significa una disminución en valor. La mayoría de los bienes van perdiendo valor a medida que crece la antigüedad. Los bienes de producción comprados recientemente, tienen la ventaja de contar con las últimas mejoras y operan con menos posibilidades de roturas o necesidad de reparaciones. Excepto para posibles valores de antigüedad, el equipo de producción gradualmente se transforma en menos valioso con el uso.

En nuestro país, la legislación permite depreciar únicamente mediante el método de la línea recta, donde:

$$C_D = \frac{1}{n}(I_F - L)$$

- $C_D$ : Costo de depreciación.
- $n$ : Años de vida útil del proyecto.
- $I_F$ : Inversión fija.
- $L$ : Valor residual al final de la vida útil (Se asume un 10% de  $I_F$ ).

En otras palabras, los equipos pierden igual valor año tras año. Para un proyecto de esta magnitud se considera factible tomar una vida útil de unos 20 años.

$$\text{Costo de Depreciación} = 991.233,4 \text{ U\$ D/año}$$

### 6.3.2.2 Costo de impuestos

Los costos de impuestos corresponden a impuestos fijos a la propiedad y no incluyen los impuestos sobre la ganancia. Este costo varía de acuerdo a las leyes. Además, dependerá del lugar donde está ubicada la planta. Su valor se estimó como un 1,5 % de la Inversión fija.

$$\text{Costos de Impuestos} = 330.411,1 \text{ U\$ D/año}$$

### 6.2.2.3 Costo de seguros

Este costo engloba a todos los seguros necesarios para la propiedad, para los productos y para los operarios de la planta. Se estima generalmente entre un 0,5% y un 1 % de la Inversión. Para su estimación se tomó el valor promedio de 0,75%.

$$\text{Costos de Seguros} = 165.205,6 \text{ U\$ D/año}$$

### 6.2.2.3 Costo de venta y distribución

Los mismos abarcan la logística necesaria para el transporte necesario de los productos terminados. Su valor suele encontrarse entre el 1 y el 5% del ingreso por ventas anual. Es por ello que llegados a este punto se debe calcular cuánto será el ingreso por venta. Se desea extender los agradecimientos hacia la empresa “Oleoline” por acercarnos el precio del ácido oleico al 80% actualizado al 9 de octubre del 2020. También a la empresa “Grabya S.R.L” por cedernos el precio de la harina de carne y a la empresa “Wellgochem” por el precio del emulsificante GMS 40.

Para el precio del ácido esteárico y el ácido palmítico, los precios fueron brindados por “Wilmar International”, pero lamentablemente solo nos pudieron ceder los precios CIF en puerto de Argentina. Con el objetivo de no sobreestimar los ingresos de la planta se decide que el valor FOB a utilizar en los cálculos sea un 70% del valor CIF, dando un precio un poco por debajo de lo informado para los mismos ácidos de pureza próxima; pero entendiendo que,

si el proyecto da rentable tomando estas consideraciones, seguirá siendo factible para precios de ventas mayores.

Tabla 6.11. Precios de los productos terminados.

Producto	Precio
Ácido oleico al 80%	945 U\$/ton
Ácido esteárico al 90%	840 U\$/ton
Ácido palmítico al 95%	820 U\$/ton
Emulsificante GMS 40	1220 U\$/ton
Harina de Carne (Chicharrón)	371,5 U\$/ton

Tomando los datos de la tabla 6.8 y la tabla 6.11 se pueden calcular los ingresos por ventas para una capacidad de la planta del 100%. Debe considerarse que la producción de la planta es nominal.

$$\begin{aligned}
 \text{Ingreso por ventas (U\$ D)} = & \text{Producción de ácido Esteárico} \cdot \text{Precio de ácido Esteárico} \\
 & + \\
 & \text{Producción de ácido Oleico} \cdot \text{Precio de ácido Oleico} \\
 & + \\
 & \text{Producción de ácido Palmítico} \cdot \text{Precio de ácido Palmítico} \\
 & + \\
 & \text{Producción de Emulsificante} \cdot \text{Precio de Emulsificante} \\
 & + \\
 & \text{Producción de harina de carne} \cdot \text{Precio de harina de carne}
 \end{aligned}$$

$$\text{Ingreso por ventas} = 29.133.637,4 \text{ U\$ D/año}$$

El costo de ventas y distribución se asume como el 3% del ingreso por ventas.

*Costo de venta y distribución = 869.022,2 U\$ D/año*

### 6.2.2.4 Costo de Dirección y Administración

Este componente incluye todos los gastos de la administración de la empresa y gastos generales, tanto insumos como servicios (telefonía, internet, energía eléctrica, limpieza de oficinas, seguridad, etc). Este costo se puede estimar como un 30% de la mano de obra directa.

*Costo de Dirección y Administración = 135.753,9 U\$ D/año*

### 6.3.2.4 Costo de Investigación y Desarrollo.

Este costo, tiene en cuenta todo lo relacionado a la innovación de los productos y de los procesos, usualmente se estima entre un 0,5 y un 5% del ingreso por ventas. Siendo que la industria viene siendo estudiada desde hace décadas, muchos de los procesos se encuentran estudiados. No obstante, en este proyecto se ha propuesto la utilización de un catalizador heterogéneo para la glicerólisis, y siendo que no existen muchos datos aún se ha decidido estimar este costo como un 2,75% de las ventas anuales de emulsificante.

*Costo de Investigación y Desarrollo = 400.822,7 U\$ D/año*

## 6.2.3 Costos totales

La tabla 6.12 muestra un resumen de los costos obtenidos anteriormente.

*Tabla 6.12. Costos variables y costos fijos.*

<b>Costos variables</b>	<b>U\$D/año</b>	<b>Costos Fijos</b>	<b>U\$D/año</b>
<i>Costo de Materia Prima</i>	2.248.538,0	<i>Costos de Depreciación</i>	991.233,4
<i>Costo de envases</i>	572.035,3	<i>Costos de impuestos</i>	330.411,2
<i>Costo de mano de</i>	452.513,1	<i>Costos de seguros</i>	165,250.6

<i>obra</i>			
Costo de supervisión	79.189,8	Costo de ventas y Distribución	874.009,9
Costo de servicios	398.847,7	Costo de Dirección y Administración	178.869,6
Costo de mantenimiento	179.418,8	Costo de Investigación y Desarrollo	400.822,7
Costo de suministros	165.205,6		
Costo de laboratorio	49.776,4		
Costo de Regalías y Patentes	0		
<b>Total</b>	<b>4.145.524,9</b>	<b>Total</b>	<b>2.897.436,0</b>

*Costos totales = 7.042.960,9 U\$ D/ año*

### Estructura de Costos del proyecto

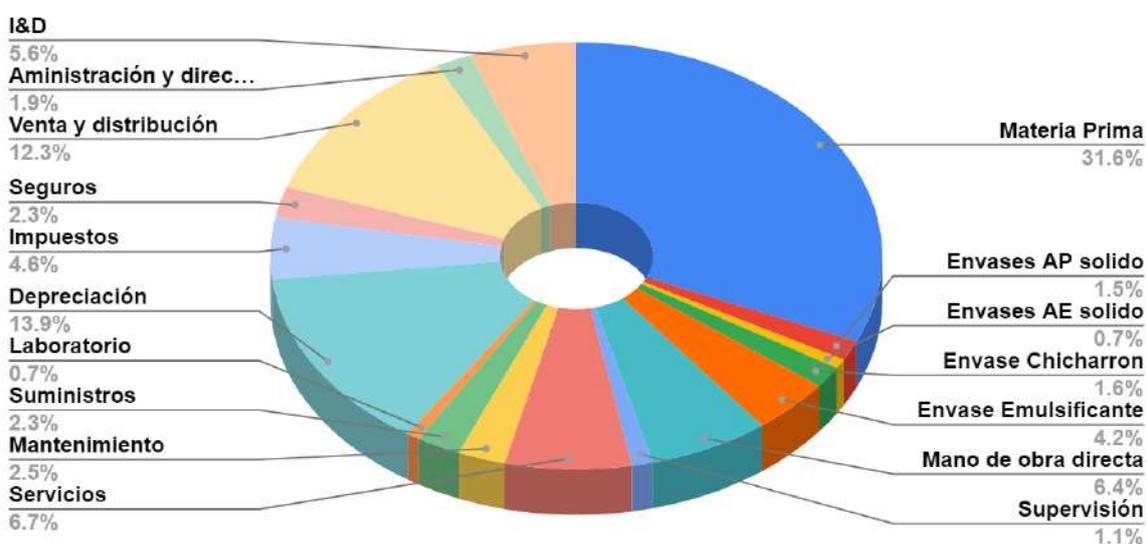


Figura 6.6. Estructura de costos del proyecto.

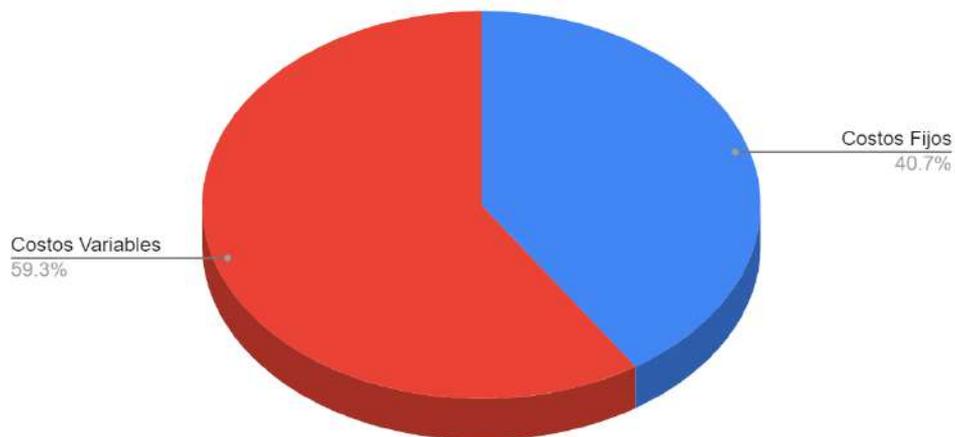


Figura 6.7. Importancia relativa de los costos fijos y variables.

## 6.3 Cuadro de Usos y Fuentes de Fondo

El cuadro de usos y fuentes de fondo permite discernir para cada año cuál será el flujo neto de caja, lo cual terminará decidiendo la rentabilidad del proyecto planteado.

### 6.3.1 Capital de Trabajo

El capital de trabajo representa el monto de dinero necesario para operar la planta en sus primeros meses. Incluye la compra de materia prima, gastos de servicios, mano de obra, etc. hasta que se comience a recibir dinero por las ventas de los productos terminados.

Existen dos formas de estimarla. Puede estimarse como un 10% de la Inversión Fija, o bien como los costos de producción SIN depreciación durante los primeros dos meses. Debido a que ya se han realizado todos los cálculos se considera más preciso utilizar la segunda forma mencionada.

$$\text{Costos mensuales de producción (Sin depreciar)} = 504.310,6 \text{ U\$ D/mes}$$

$$\text{Capital de Trabajo (Iw)} = 1.008.621,3 \text{ U\$ D}$$

### 6.3.2 Beneficio Neto Antes de Impuestos y tasa impositiva

El beneficio neto antes de impuestos representa las ganancias netas de la empresa, entre el dinero que ingresa por producto terminado y el que sale en costos de producción. Está exento de los impuestos de cada localidad/región.

$$BNAI = \text{Ingreso por ventas} - \text{Costos de producción}$$

De tenerse algún otro gasto debe por supuesto, incluirse. Una vez obtenido este beneficio, debe tenerse en cuenta los impuestos que la empresa debe abonar. En Argentina el impuesto típico es el impuesto a las ganancias, el cual asciende a un 35% de los ingresos por ventas. Dependiendo del sector pueden existir tasas impositivas adicionales.

El cuadro de Usos y Fuentes se encuentra anexado a este informe debido a su extensión. Es importante recalcar que se ha considerado la compra del terreno dos años antes de arrancar la producción (año “-1”) y el año “0” se ha definido como el año siguiente a la compra del terreno. En este último se realiza la inversión en activos fijos y capital de trabajo; y NO hay ganancias ya que no se comienza a producir.

A partir del año “1” comienza a haber ingresos por ventas, pero por supuesto que debe incluirse una curva de aprendizaje de parte de los trabajadores. Es por ello que el primer año se decide comenzar a un 80% de capacidad de producción. Se considera que luego del primer año ya es posible alcanzar el 100% de capacidad (óptimo).

Una última observación del cuadro es que se evidencia como los ingresos por ventas son mayores a los costos de producción, con lo cual puede esperarse un resultado económico favorable como se analizará a continuación.

## 6.4 Rentabilidad del Proyecto

Como cualquier proyecto de inversión, es lógico llevarlo a cabo si finalmente el mismo retorna una ganancia neta para los inversores y encargados. El análisis de los mismos se realiza a través de la evaluación de la rentabilidad. En función de los resultados obtenidos de la evaluación de la rentabilidad en comparación con los criterios de decisión que se definan, el proyecto se acepta, se rechaza, o bien se proponen cambios para ajustar los puntos críticos del proyecto (aquellos que consumen mayor dinero).

Los criterios para la evaluación de la rentabilidad de los proyectos pueden clasificarse según tengan en consideración (métodos estáticos), o no, al valor temporal del dinero (métodos

dinámicos). Para los análisis que se proponen aquí se considera que el capital para la inversión es capital propio.

El valor temporal del dinero es un concepto vital en los análisis económicos. Implica que un cierto monto de dinero no tiene el mismo valor que hoy, respecto a “X” tiempo en el futuro. En Argentina, esto es algo que se observa cotidianamente con la devaluación de la moneda.

#### **-Métodos Estáticos:**

- Tasa de retorno sobre la inversión original (iIO)
- Tasa de retorno sobre la inversión promedio (iP)
- Tiempo de repago (nR)

#### **-Métodos Dinámicos:**

- Valor presente (VP)
- Tasa interna de retorno (TIR)

Dicho todo lo anterior, es evidente que es conveniente utilizar los métodos dinámicos. Aun así, en la práctica lo mejor es combinar un método dinámico con uno estático, como se realizará a continuación. En este caso, se decidió utilizar el método de la TIR en combinación con el tiempo de repago.

Como se mencionó antes, se espera una ganancia de dinero durante la vida útil del proyecto. Esta rentabilidad esperada será favorable si es superior a la tasa de rentabilidad mínima aceptable (TRMA) definida por la empresa. Con lo cual esto implica que en principio la tasa a elegir no es algo fijo, si bien existen criterios para tener en cuenta a la hora de su selección.

Algo que sí debe cumplirse en cualquier caso es que la TIR sea mayor a la tasa “pasiva” de retorno que se espera de una inversión como es un plazo fijo. El banco Nación informa que esta tasa en dólares es del 1,25%, la cual es sumamente baja y no es representativa.

## 6.4.1 Método de la tasa interna de retorno

La tasa interna de retorno que se obtiene por este método es equivalente a la máxima tasa de interés que podría pagarse para obtener el dinero necesario para financiar la inversión y tenerla totalmente paga al final de la vida útil del proyecto.

Numéricamente la TIR se calcula en base a la siguiente expresión:

$$\sum_{j=1}^n \frac{FC_j}{(1+r)^j} - I_T = 0$$

Donde FC representa el flujo de caja del año “j” (Ver Cuadro de usos y Fuentes), “r” es la TIR a despejar, “j” son los años respectivos e “I<sub>T</sub>” es la inversión total.

En el último año de vida útil del proyecto, además del flujo de caja debe tenerse en cuenta el dinero que se recupera por el terreno, el capital de trabajo y el valor residual.

La inversión total puede calcularse como:

$$I_t = IF + \text{terreno} + IW$$

$$I_t = 23.836.031,4 \text{ U\$ D}$$

Esta ecuación que resulta imposible de despejar algebraicamente, hoy en día es sencilla de resolver gracias a los métodos numéricos y planillas de cálculo.

$$TIR = 59\%$$

Viendo los flujos de caja, era esperable imaginar una buena rentabilidad del proyecto. Algunas empresas asumen una tasa interna de 12% como referencia, aunque un 25% es más razonable. Dado que la TIR es mayor a este valor, el proyecto hasta este punto es rentable.

## 6.4.2 Método del tiempo de repago

El tiempo de repago se define como el mínimo período de tiempo teóricamente necesario para recuperar la inversión fija depreciable en forma de flujos de caja del proyecto. Una

observación a tener en cuenta es que el resultado que se obtiene aquí no es definitivo. Como se ha mencionado, este método es estático por lo cual cualquier pérdida de valor de la unidad monetaria podría afectar este resultado.

Al trabajar con flujos de caja NO constantes en el tiempo, es importante calcular el tiempo de repago de forma gráfica. Para ello se grafica el flujo de caja acumulado vs tiempo en años. En el año en el que se comienza la producción el flujo de caja acumulado es igual a la inversión fija depreciable. En este caso, el tiempo de repago resulta de la lectura directa en el gráfico de aquel tiempo para el cual el flujo de caja acumulado se hace cero (corta al eje de abscisas).

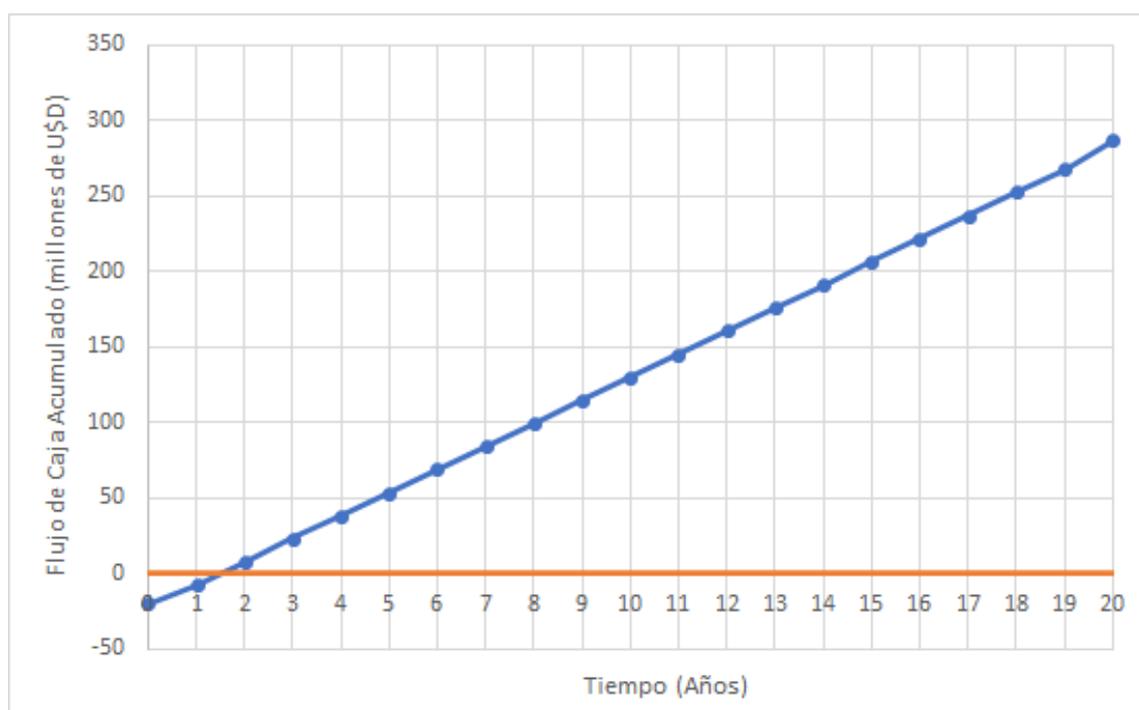


Figura 6.8. Método del tiempo de repago de forma gráfica.

Se observa que la curva de Flujo de caja acumulado corta al eje “x” en un tiempo igual a 1,6 años aproximadamente. Por cómo fue construido el gráfico, debe tenerse en cuenta que esto implica que a los 1,6 años de comenzar la producción el proyecto retorna un monto de dinero equivalente a la inversión necesaria para poner en marcha el mismo. En otras palabras, esto se alcanzaría más o menos en el punto medio del año 2 y 3 del cuadro de usos y fuentes.

Dado que la TIR cumple los criterios impuestos, y el tiempo de repago es bastante menor a la mitad del tiempo de vida útil propuesto para el proyecto, el mismo se considera económicamente RENTABLE.

### 6.4.3 Análisis de sensibilidad

Sabiendo que el proyecto es factible en esta etapa, es conveniente observar que tan sensible es respecto de algunos cambios en variables de interés. Es sumamente importante realizar este análisis ya que algunas fluctuaciones leves pueden ocurrir, y es necesario que la rentabilidad del proyecto NO dependa de las mismas. Para realizar el análisis se modifica UNA ÚNICA variable dejando el resto como en el caso base.

Como variables a analizar se proponen:

- Un aumento del 15% en el precio de la MP (incluyendo transporte).
- Una disminución del 15% en el precio de la MP (incluyendo transporte).
- Un aumento del 10% en el precio de venta de los AG.
- Una disminución del 10% en el precio de venta de los AG.
- Un aumento del 10% en el precio de venta de emulsificante.
- Una disminución del 10% en el precio de venta de emulsificante.

Además, resulta interesante observar la sensibilidad del proyecto a:

- Una inversión fija 30% mayor a la estimada en el caso base (acorde al error que tiene el método de factores).
- Una inversión fija 30% menor a la estimada en el caso base (acorde al error que tiene el método de factores).
- Un aumento en el costo de envases (Bulk Bags) de un 20%.
- Una disminución en el costo de envases (Bulk Bags) de un 20%.

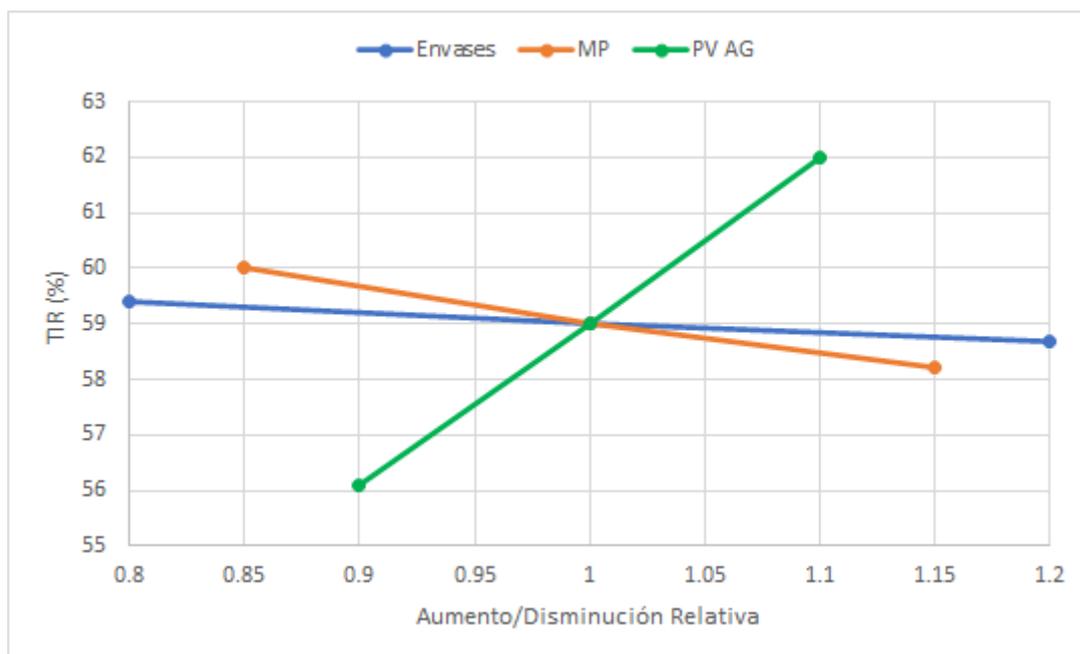


Figura 6.9. Análisis de sensibilidad para el precio de la MP, de los AG y del costo de envases.

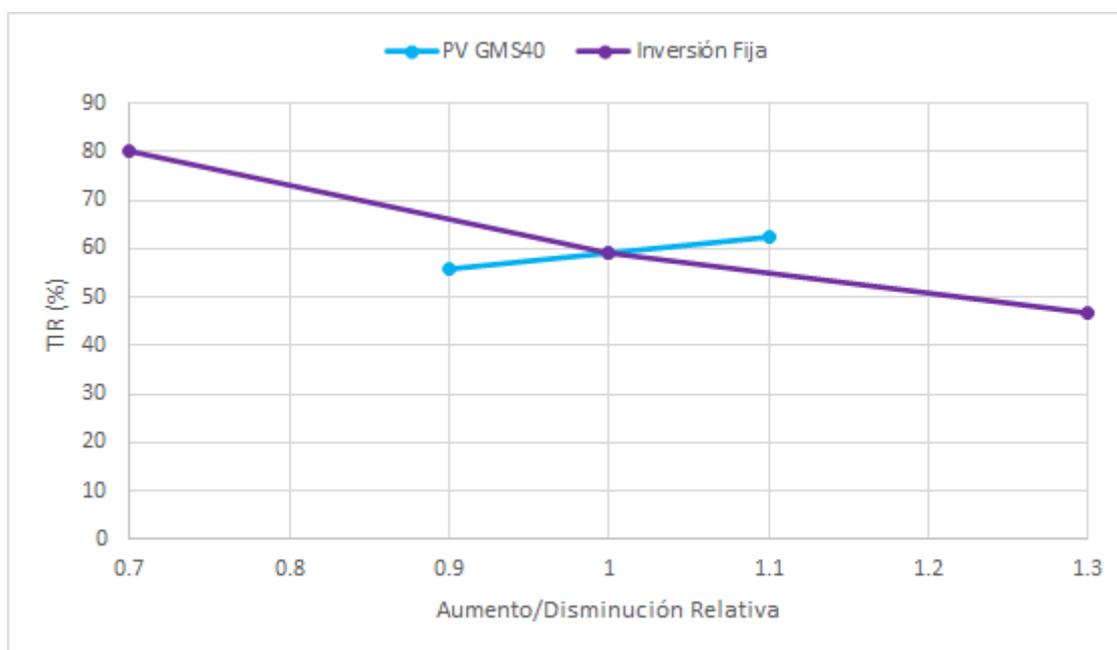


Figura 6.10. Análisis de sensibilidad para una sub y sobre-estimación de la inversión fija.

Aún a pesar de todas las variaciones anteriores, se observa como el valor de la TIR permanece en todo momento en valores aceptables.

## 6.5 Cronograma de trabajo

Los proyectos de una magnitud similar a la aquí presentada suelen tener como referencia una duración de dos años (24 meses). A continuación, se propone un itinerario a seguir para el mismo teniendo en cuenta cada etapa necesaria (incluyendo el primer año de producción).

Etapa del proyecto a realizar / Meses	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36
Desarrollo del Proyecto (Ing. Básica)	■	■	■															
Desarrollo del Proyecto (Fase intermedia)		■	■	■														
Desarrollo del Proyecto (Ing. de detalle)				■	■	■												
Construcción en parque industrial					■	■	■											
Compra de equipos							■	■										
Montaje eléctrico y de servicios en el parque industrial								■	■									
Montaje de equipos									■	■								
Reclutamiento del personal								■	■	■								
Trámites burocráticos necesarios para operar								■	■	■								
Capacitación del personal										■	■	■						
Realización de pruebas hidráulicas por inspectores capacitados											■	■						
Puesta en Marcha de la planta											■	■						
Optimización del proceso hasta alcanzar la producción nominal													■	■	■	■	■	■

## 6.7 Conclusión

En el desarrollo de este capítulo se ha demostrado la factibilidad económica de la planta propuesta en las condiciones actuales. Con una TIR del 59% y un tiempo de repago de 1,6 años desde el comienzo de la producción, el proyecto demuestra una correcta selección y diseño de los sistemas propuestos para cada una de las etapas.

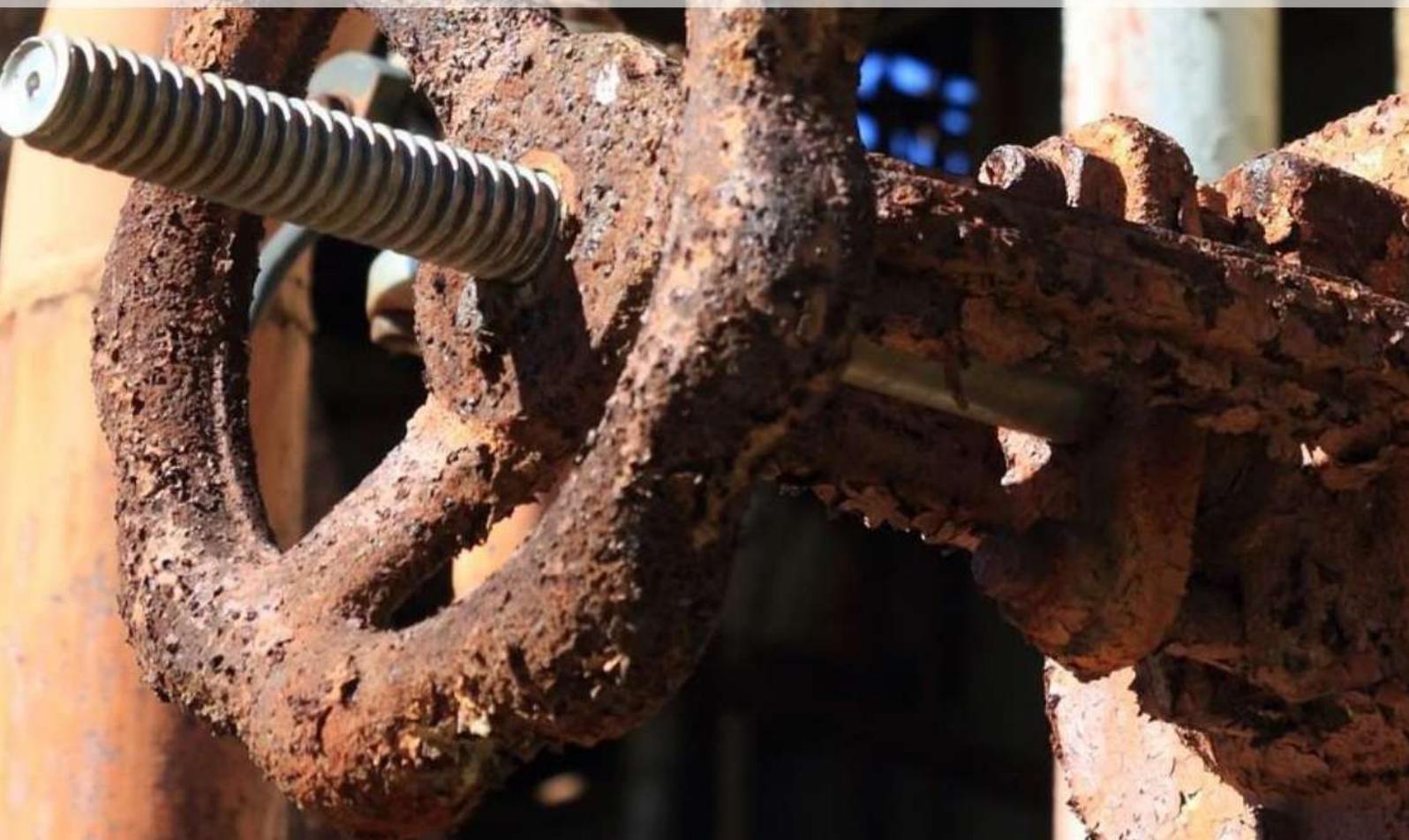
Siendo que en Argentina la grasa vacuna se vende a un precio muy bajo por tratarse de un desperdicio, es importante aprovechar la oportunidad no solo económica, sino también medioambiental.

Los flujos de caja esperados superan los 10 millones de U\$D por año, y si bien este valor se puede ver afectados por tasas impositivas que no fueron tenidas en cuenta en este análisis, los mismos no pueden tornarse negativos (lo cual es lógico ya que los costos de producción son menores a los ingresos por ventas).

Se recomienda fuertemente continuar con el desarrollo del proyecto, es decir, con la etapa de ingeniería de detalle para finalizar algunos aspectos del diseño de equipos.

# **CAPÍTULO 7**

## **INTEGRIDAD MECÁNICA**



## Objetivos

- Definir los principales mecanismos de daños que pueden estar presentes en los equipos fundamentales de la planta.
- Explicar y realizar un análisis de riesgo de falla para determinar los planes de inspección de la torre y la caldera.
- Explicar y definir en qué consiste la “Aptitud para el servicio” y cuál es la metodología sobre la que se basa.
- Definir los ensayos no destructivos (END) a utilizar en cada caso.

### 7.1 Introducción

La gestión de la integridad mecánica se puede definir como la ejecución de los programas de aquellas actividades necesarias para asegurar que los equipos críticos estarán aptos para cumplir su función durante su vida útil. Puede ocurrir que el lector se pregunte por qué los equipos no llegan satisfactoriamente a cumplir su función.

En la realidad todo equipo en servicio sufre un deterioro con el tiempo causado a partir de los denominados mecanismos de daño. Un mecanismo de daño es el proceso o los procesos por los cuales los materiales con los que han sido construidos los equipos sufren daños reversibles o irreversibles (casi la totalidad de las veces es la segunda). A lo largo del capítulo se irán mencionados aquellos que se consideren más relevantes para el proyecto.

Para detectar a tiempo estos mecanismos es que se realizan inspecciones guiadas bajo alguna normativa nacional o internacional, que recopilan las mejores prácticas de la industria, así como también los procedimientos y cálculos necesarios para afirmar que un equipo puede seguir en servicio. En caso que el daño sea muy avanzado, un equipo puede ser reparado, re-clasificado (Rerating) o reemplazado según el alcance y la severidad del deterioro.

Una gran limitación en esta etapa es que no se tienen datos de los equipos en servicio, que es donde se basa la integridad mecánica, por lo cual algunas suposiciones deben de realizarse. Para el desarrollo de esta parte se ha recurrido principalmente al código ASME y las normas API, ambos reconocidos internacionalmente. Debido al alcance/limitaciones que poseen estas normativas, se busca abarcar a aquellos equipos ESTÁTICOS más importantes para la planta.

Para finalizar esta breve introducción el lector también puede preguntarse por qué es importante estudiar la integridad mecánica de equipos estáticos. En general, se afirma que el costo del mantenimiento de los mismos puede llegar a ser del 50% del costo de mantenimiento total (preventivo y no preventivo), con lo cual establecer un buen plan de inspección es vital para evitar costos excesivos en esta área; sin mencionar de las consecuencias mortales que puede traer consigo la falla de una torre presurizada.

## 7.2 Principales mecanismos de daño

En primera instancia, antes de definir cualquier forma de daño en un equipo, se realiza la siguiente pregunta ¿Qué es una falla? Esta última se puede definir como la finalización de la capacidad de cumplir una función requerida por un componente o equipo. Comúnmente una falla se suele relacionar con la inmediata salida de de servicio del equipo y suele estar relacionada con la acumulación de daño a lo largo del tiempo. Es por ello que el análisis de los principales mecanismos de daño que ocurre en el proceso es de vital importancia y dará pie al posterior análisis de integridad.

Como se ha mencionado anteriormente, un mecanismo de daño es un proceso capaz de introducir un daño a un equipo. Estos pueden ser de diversa naturaleza, así como también afectar a diversos materiales de construcción. Son procesos sumamente complejos que dependen de múltiples factores. Luego de una investigación profunda, se resumen a continuación los mecanismos que se consideran que son más propensos a ocurrir con los datos que se poseen.

### 7.2.1 Corrosión

La corrosión es el mecanismo por el cual el material reacciona químicamente (o electroquímicamente) con el fluido que lo rodea, deteriorándose con el tiempo. Su velocidad de degradación está determinada por factores del medio corrosivo (composición química, pureza, etc.), del material del equipo (tenacidad, dureza, etc.) y de variables secundarias (como puede ser la formación de películas en el espesor).

Este mecanismo se subclasifica en múltiples tipos, siendo los más relevantes:

## 7.2.1.1 Corrosión generalizada

Implica un adelgazamiento o pérdida de espesor en toda la superficie del equipo/componente. Debe tenerse especial atención en no confundir lo anterior con que se pierda la misma cantidad de material en todas las zonas (lo cual implicaría una velocidad de corrosión uniforme). Esto último no es cierto. Un ejemplo típico es lo que ocurre en el exterior de tanques o equipos al exterior (Figura 7.1).



*Figura 7.1. Ejemplo visual de corrosión generalizada.*

Los materiales más susceptibles son acero al carbono, aceros de baja aleación y aleaciones de aluminio y cobre.

## 7.2.1.2 Corrosión bajo Aislación (CUI)

Este tipo de corrosión sucede principalmente en equipos o tuberías que se encuentran aisladas térmicamente. El fundamento de este tipo de mecanismo de daño, es la infiltración de humedad dentro de la aislación. Esta retención de líquidos dentro del aislante aumenta en gran medida la velocidad de corrosión normal que tendría un equipo. Este mecanismo es especialmente riesgoso debido a que no se percata visualmente del deterioro ya que se encuentra oculto bajo la aislación.



*Figura 7.2. Ejemplo de CUI.*

Los principales materiales susceptibles a este mecanismo son aceros al carbono, aceros de baja aleación, aceros inoxidables serie 300. Mientras que las condiciones de operación más favorables a esta forma de daño son a una temperatura de entre 100 y 125°C y en proceso cíclico. A mayores temperaturas el mecanismo estará presente, pero en menor medida debido a que la humedad tenderá a evaporarse.

### 7.2.1.3 Picaduras (corrosión localizada)

Este tipo de corrosión es sumamente peligrosa ya que se presenta en zonas localizadas de pequeño tamaño, pudiendo ocasionar la pinchadura de los equipos si no se detecta y mitiga. Es causada por compuestos como por ejemplo iones sulfuro que pueden romper la barrera protectora de los materiales en ciertas zonas y generar corrosión allí. Su nombre se origina de las marcas que deja en los materiales.



*Figura 7.3. Ejemplo de corrosión por picaduras.*

La corrosión por picaduras es propensa a ocurrir principalmente en aceros inoxidable y aleaciones de níquel. Este mecanismo es informado como el predominante en el caso de AG con acero inoxidable [7.1].

### 7.2.1.4 Corrosión galvánica

Esta forma de corrosión suele ocurrir en la unión de dos metales distintos. Debido a esto se produce una reacción redox, donde un material juega el papel de ser el ánodo y otro el de ser el cátodo. En este caso, el ánodo será el material menos noble y recibirá todo el daño.

Hay que tener especial cuidado con este tipo de corrosión ya que puede dañar de forma permanente las uniones entre dos metales. Un ejemplo común es la unión de acero al carbono con acero inoxidable.



*Figura 7.4. Ejemplo de corrosión galvánica.*

Si la unión se encuentra en un medio fuertemente electrolítico se verá aumentada la velocidad de corrosión en gran medida. Con respecto a las condiciones de operación que se verá favorecido este mecanismo de daño, se puede decir que ocurre a cualquier temperatura. Por lo que se deberá buscar otras formas para mitigar su actuación.

## 7.2.1.5 Corrosión - Erosión

Los ingenieros de procesos tienen mucha experiencia con el mecanismo de erosión. El daño al material ocurre por el desgaste ocasionado por las fuerzas de fricción (esfuerzos cortantes) que se originan entre el fluido y el material (o entre partículas sólidas y el material). Su velocidad depende de variables hidrodinámicas como pueden ser la velocidad del fluido (o sólido), el tamaño de las partículas, propiedades del medio (viscosidad, por ejemplo), etc.

Las zonas afectadas por erosión pueden sufrir daños adicionales traídos por la corrosión.



*Figura 7.5. Ejemplo de erosión (notar las marcas que se denominan vulgarmente como herraduras de caballo).*

## 7.2.2 Creep (o Termofluencia)

La termofluencia consiste en la deformación del material en el tiempo cuando se encuentra sometido a altas cargas térmicas. En general este mecanismo puede ocurrir cuando el metal se encuentra en un medio de temperatura superior al 40% de la temperatura de fusión (en Kelvin) . Las altas temperaturas junto con las tensiones que el material debe soportar deforman la microestructura del material, pudiendo llegar a causar macro-fisuras con el tiempo que terminan en una fractura del equipo.

La tensión es un concepto muy utilizado en mecánica, pero para efectos prácticos puede verse como la fuerza soportada por el material para simplicidad.

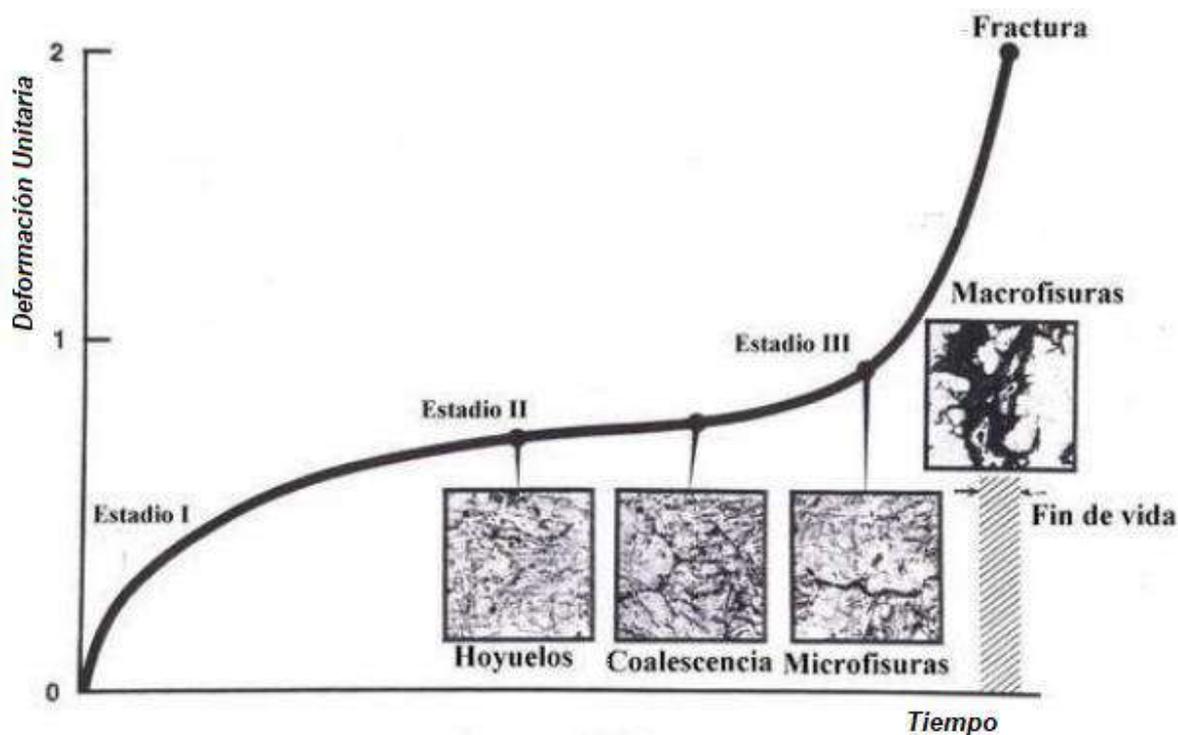


Figura 7.6. Gráfico cualitativo del avance del Creep en el tiempo.

La termofluencia presenta un síntoma clásico que es el pandeo del metal (típico de las calderas).

## 7.2.3 Fisuras

Antes de definir el mecanismo de fisuración, es necesario mencionar cuáles son sus causas, es decir zonas de concentración de tensiones. Este concepto es sumamente complejo en su desarrollo, pero para dar una explicación simplificada cualquier discontinuidad del equipo genera que las llamadas “líneas de tensión” que todo material posee se acumulen en ciertas zonas, generando puntos vulnerables donde el material es más propenso a fisurarse.

Es por ello que una fisura es un defecto planar, es decir con grosor muy pequeño. El mayor problema de este tipo de daño es la propagación y crecimiento de las mismas, ya que cuando se llega a un tamaño determinado es posible que se produzca un colapso plástico o una fractura frágil, sacando de servicio cualquier equipo. Por lo tanto, se le debe prestar especial atención y tener un seguimiento muy cercano para evitar grandes problemas.

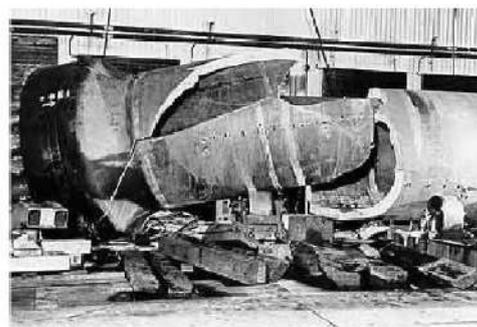


Figura 7.7. Ejemplo de fisuración y su potencial peligro (fractura frágil).

## 7.3 Mecanismos de daño en el proyecto

Habiendo introducido brevemente los mecanismos de daño más relevantes, se procederá a mencionar cuáles de los equipos que se poseen en el proyecto son propensos a sufrir qué mecanismo de daño (MD). Se deja exento a las fisuras y a la erosión, ya que pueden aparecer siempre. Además, que los mecanismos de corrosión galvánica no se producen directamente sobre equipos sino en uniones de cañerías.

Tabla 7.1. Análisis de los posibles MD.

Equipo	Principales Mecanismo de Daño
Fat Splitting tower	Corrosión generalizada/Picaduras/CUI
Caldera	Creep/Corrosión generalizada
Intercambiadores de calor	Corrosión generalizada/Picadura
Torre de enfriamiento	Corrosión generalizada
Tanques agitados	Corrosión generalizada
Fundidora	Corrosión generalizada
Reactores de glicerólisis	CUI

En el análisis anterior, se están asumiendo condiciones idealizadas sobre la composición de los fluidos, con lo cual es posible (mejor dicho, probable), que una vez en servicio se encuentren más mecanismos de daño. Estos deberán ser incorporados a los planes de inspección sin excepción.

Realizar un análisis detallado de cada uno de los equipos sería demasiado extenso y no es la idea de este capítulo. En secciones futuras se buscará analizar la Fat Splitting tower que es el equipo más crítico, junto con la caldera.

### 7.3.1 Mitigación

El daño causado por los distintos mecanismos, una vez detectado, debe ser minimizado. Lo ideal sería eliminarlo, pero esto rara vez es posible dado que implicaría cambiar las condiciones de operación o el fluido que circula por el equipo, lo cual no es coherente.

La mayoría de las corrosiones pueden ser mitigadas por ejemplo utilizando un revestimiento sobre el material. Esta capa protectora impide el contacto directo entre el metal y el medio corrosivo, por lo tanto, no se produce un adelgazamiento. El revestimiento no es eterno, por lo general sufre un desgaste, lo cual implica que a largo plazo se deberá aplicar un refuerzo. No obstante, es sumamente útil ya que permite alargar la vida remanente del equipo. Un ejemplo es la pintura epoxi que se coloca sobre el exterior de algunos equipos.

Otro medio de mitigación muy utilizado, aunque más costoso es lo que denomina protección catódica. Consiste en utilizar los fundamentos de la corrosión galvánica a favor del usuario. Para ello se conecta al metal del equipo a un segundo metal menos noble, transfiriendo así los efectos de corrosión al segundo metal. Este metal menos noble suele encontrarse enterrado bajo tierra, o en zonas de poco tránsito. Es importante que la conexión que se haga entre metales debe ser por medios conductores de electricidad para cerrar el circuito. Con el paso del tiempo el ánodo se va desgastando y necesita un reemplazo.

En el caso del creep, hay poco que los usuarios puedan hacer para minimizar el daño ya que viene dado por las condiciones de operación. Si la temperatura no puede ser disminuida, entonces debe seleccionarse un material adecuado que permita resistir los niveles tensionales. En algunos casos realizar un tratamiento térmico a las soldaduras puede resultar beneficioso.

Las fisuras también son complejas de prevenir. Suelen ocurrir cuando se somete al equipo a cargas cíclicas (batch), lo cual genera fatiga en el equipo. Una vez detectada la presencia, sí es importante tomar medidas rápidamente, ya que una fisura que se propaga puede causar una falla catastrófica en el equipo. Como regla general, siempre se recomienda amolar las fisuras hasta eliminarlas. Esto genera por supuesto una zona de menor espesor en el equipo, y debe evaluarse su aptitud para el servicio según API 579 parte 5.

## 7.4 Ensayos no destructivos (END)

Son factores críticos en las inspecciones de equipos en servicios. Seleccionar un END incorrecto no permitiría detectar las consecuencias de un determinado mecanismo de daño, subestimando el deterioro que posee el equipo.

Los END consisten en técnicas que permiten evaluar de forma cualitativa o cuantitativa las zonas de daño y la progresión de los mismos. Su nombre puede resultar redundante ya que resulta notorio que no es correcto destruir una pieza del equipo para examinarlo, como sí ocurre cuando se desea hacer un ensayo más preciso como lo son réplicas metalográficas.

Buscar presencias de daño en un equipo puede ser como buscar una aguja en un pajar si el equipo es muy amplio, o si el daño puede resultar difícil de ver a simple vista. Con esto en mente se diseñaron técnicas que permiten facilitar estas tareas.

### 7.4.1 Inspección visual

Es el ensayo más económico y generalmente es el primer paso en una inspección correcta. Generalmente se basa en que un experto revise el equipo en busca de defectos, complementándolo junto a otras técnicas de medición para cuantificar dichos daños.

Como todo método tiene sus ventajas y desventajas.

Dentro de las principales ventajas se encuentran como se mencionó el bajo costo, ser relativamente rápido y no requiere equipamiento sofisticado. Como principales desventajas se encuentran su bajo nivel de cuantificación de los defectos además de que solo se limita daños superficiales y a la sensibilidad del ojo humano.

## 7.4.2 Partículas magnetizables

Este ensayo tiene su fundamento físico en las leyes de Maxwell y permite detectar defectos superficiales y sub-superficiales (si no se encuentran muy profundos). El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Primero se impone un campo magnético en una dirección determinada sobre el equipo en cuestión.
2. Si el equipo posee defectos superficiales o sub-superficiales no profundos, el campo magnético se distorsionará sobre estas zonas.
3. Se agregan vía seca o mediante sprays partículas magnetizables sobre la superficie del equipo (pueden ser partículas visibles o bien fluorescentes).
4. Las partículas se ven atraídas a las zonas de campos magnéticos distorsionados.

Este ensayo permite detectar las zonas donde debe prestarse especial atención para las mediciones cuantitativas. Como ventajas puede mencionarse que es un ensayo relativamente barato si se compara por ejemplo con radiografías; aunque solo puede aplicarse a materiales ferromagnéticos para detectar defectos superficiales.

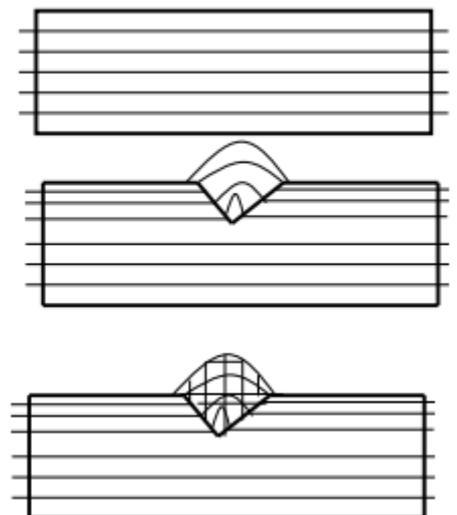


Figura 7.8. Representación gráfica de las líneas de campo magnético y su distorsión en las zonas de defectos.

### 7.4.3 Líquidos Penetrantes

La principal función de este método es muy similar al del caso anterior pero solo se limita a fisuras superficiales. Esta forma de inspección es muy práctica, ya que solo basta con limpiar la pieza de estudio, aplicar el líquido, aplicar el revelador, dejar secar y rápidamente los defectos existentes en el equipo saldrán a la luz.



*Figura 7.9. Visualización de una fisura gracias a la aplicación de líquidos penetrantes.*

Como ventajas se pueden encontrar:

- Rápido y eficaz.
- Barato y confiable.
- Independiente de la geometría del equipo.
- No se necesitan fuentes de energía.
- Aplicable a todo tipo de materiales.

Aunque este método solo es cualitativo y cubrir grandes áreas implica gastar una gran cantidad de reactivos.

### 7.4.4 Ultrasonido

El ultrasonido es el END más utilizado en la industria en los últimos años debido a que permite extraer conclusiones en campo si el inspector es experimentado. Esta técnica puede utilizarse

con dos fines: para la medición cuantitativa de espesores o para la caracterización de defectos.

1. Medición de espesores: El equipo de ultrasonido emite una señal eléctrica al palpador que luego es convertida a una señal sónica. La misma viaja a través del material y una vez que recorre el espesor, rebota y regresa al palpador, donde es transformada de nuevo en una señal eléctrica. Conociendo el tiempo transcurrido entre que la señal sónica fue emitida y recibida, y sabiendo la velocidad del sonido en el material (esto se conoce o se puede saber fácilmente), el instrumento calcula el espesor remanente.
2. Caracterización de defectos: Si por alguna razón la señal sónica se encuentra en su trayectoria con un defecto dentro del material, se producirá un efecto de reflexión. En realidad, es muy similar a lo que ocurre en el caso anterior, con la diferencia que ahora el instrumento Pulso-Eco (así es el nombre que recibe el instrumento de ultrasonido) compara intensidades acústicas entre señal emitida y recibida, pudiendo dar una idea del tamaño del defecto.

El ultrasonido no es muy diferente a una ecografía que se realiza en los hospitales o al funcionamiento del sonar de los submarinos. Este END presenta una excelente sensibilidad en las mediciones, pudiendo hacerlo sin necesidad de parar el funcionamiento del equipo. Como desventajas, este ensayo permite medir un área muy reducida del equipo si se utiliza el método convencional, con lo cual analizar todo un equipo llevaría un tiempo excesivo.



Figura 7.10. Ejemplo de Medición de Ultrasonido.

Existen técnicas más sofisticadas de ultrasonido que permiten realizar un escaneo de una gran área del equipo a expensas de mayores costos (Ultrasonido Phased-Array). Estas técnicas permiten que la emisión de onda de sonido barra diferentes ángulos (sectorial scan) o bien que una sonda posea varias emisoras en el palpador con ángulo fijo (lineal scan).

## 7.4.5 Radiografía

Otra técnica utilizada para encontrar y cuantificar defectos es la radiografía. Principalmente se basa en un equipo de emisión de rayos X, que son utilizados para analizar la zona de estudio y revelar posibles daños en el interior de la estructura del metal.

El método sirve tanto como para analizar fallas en equipos como para analizar defectos en soldaduras. Desde el punto de vista de la cuantificación de los daños, debe mencionarse que deben utilizarse indicadores de imagen (IQI) como principal herramienta para tener una referencia de escala y precisión.

Como principal desventaja de este procedimiento es que se utiliza energía ionizante, siendo ésta perjudicial para la salud. Es por ello que a la hora de realizar este estudio se deberá procurar que se encuentre la menor cantidad de personas posible en las cercanías del equipo. Otra potencial desventaja es que no se puede aplicar en zonas poco accesibles de los equipos (complicaciones físicas del espacio en planta).



*Figura 7.11. Radiografía hecha sobre una soldadura.*

## 7.4.6 PEC (Corrientes Inducidas)

Este método es no convencional, pero se menciona debido a su aplicación para detección de CUI. Se basa también en los fundamentos de las Leyes de Maxwell. Una sonda emite un campo magnético hasta alcanzar una intensidad estacionaria. Luego se apaga la emisión de este campo, lo que induce corrientes eléctricas sobre el material y a su vez generan campos magnéticos. Sobre las zonas de defectos se generan distorsiones de estos campos, los cuales son detectados por la sonda.

Este método permite detectar satisfactoriamente la corrosión bajo aislación sin necesidad de removerla.

## 7.4.7 Flujo Magnético Disperso

Otro método no convencional, es el flujo magnético disperso. Este se basa en la utilización de campos magnéticos generados por un potente imán. La idea es medir las distorsiones del campo a medida que el imán barre el área para principalmente cuantificar pérdidas de espesor, fisuras y deformaciones en cuerpos ferromagnéticos. Este método es especialmente útil para equipos de difícil acceso tales como intercambiadores de calor o ductos. A modo de finalización de esta sección se deja un cuadro resumen con los END recomendados para la detección de algunos mecanismos de daño.

Tabla 7.2. Detección de mecanismos de daño.

Mecanismo de daño	Morfología del daño	Zonas críticas de inspección	Ensayo no Destructivo recomendado
Corrosión	Pérdida de espesor	Zonas de fluido estanco o de baja velocidad	Visual, Ultrasonido, Radiografía, PEC (si es CUI)
Creep	Ampollamiento Pandeo del metal Fisuración	Zonas expuestas a fuego directo	Medición de dureza, réplica metalográfica
Fisuración/Fatiga	Fisuración	Cerca de discontinuidades	Ultrasonido Phased Array, Líquidos penetrantes, Partículas magnéticas

## 7.5 Inspección basada en Riesgo (RBI)

La inspección basada en riesgo es una herramienta que define API para poder redefinir los periodos de inspección de algunos equipos acorde al nivel de riesgo de falla que poseen.

API define al riesgo como la combinación de probabilidad de que ocurra una falla en un equipo combinada con las consecuencias que dicho evento trae hacia las personas, los objetos o el medio ambiente.

La norma API 580 establece el método conocido como RBI para poder ubicar de forma cualitativa a los equipos por el nivel de riesgo que representan. Esta metodología será explicada más adelante. Este primer método sencillo se realiza siempre sobre la totalidad de la instalación, con el fin de ubicar rápidamente cuáles equipos necesitan un análisis más profundo.

API 581 permite establecer luego un método de RBI semi-cuantitativo más preciso. Este método solo se puede llevar a cabo para ciertos mecanismos de daño (por ejemplo, el Creep no está contemplado).

Dado que los equipos estáticos tienen como fin último el contener fluido, cuando se habla de falla en una inspección basada en riesgo, se considera el punto en que el equipo deja de ser capaz de contener al fluido. Una falla catastrófica está asociada al peor caso posible, una liberación instantánea de fluido.

El alcance del RBI está limitado a:

- Recipientes sometidos a presión estáticos
- Cañerías
- Tanques a presión y atmosféricos
- Equipos rotativos (Sólo las partes sometidas a presión)
- Calderas
- Intercambiadores de calor
- Reductores de Presión

## 7.5.1 RBI Cualitativo

Como se mencionó anteriormente el análisis cualitativo de riesgo es el primer paso para definir la prioridad de inspección en la instalación. De esta forma se puede armar una rápida matriz de riesgo. Estas matrices son ampliamente utilizadas debido a que permiten ubicar fácilmente los equipos que representan un riesgo elevado. Las matrices de riesgo pueden ser de varias dimensiones. En este caso para un análisis simple se utilizará una matriz de 5x5, suponiendo en este primer análisis la probabilidad de falla como la estadística de fallas de la industria (el mejor caso). Esto no es erróneo de suponer para un análisis preliminar siendo que se está en la etapa de diseño.

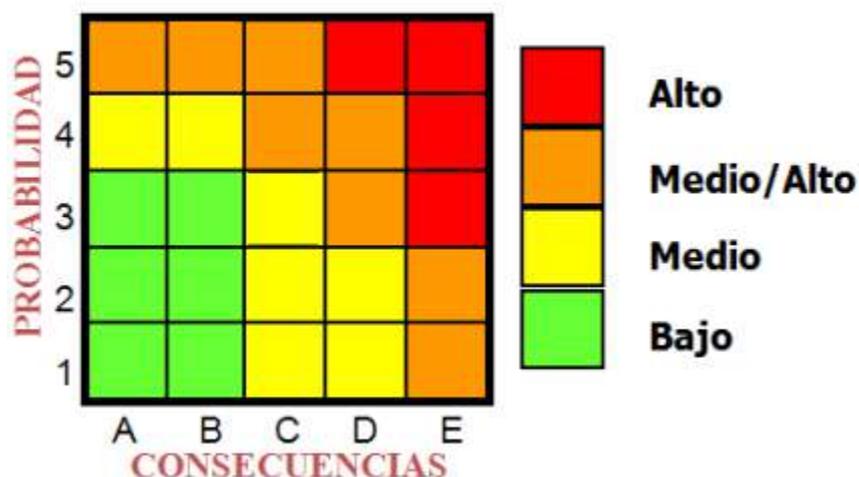


Figura 7.12. Matriz de riesgo utilizada por API.

Donde la probabilidad y la consecuencia se asigna según las tablas siguientes:

Tabla 7.3. Probabilidad de falla.<sup>[7.2]</sup>

Categoría de Probabilidad	Estadística de probabilidad de falla de la industria	Significado físico
1	$< 10^{-4}$	Menos de 1 en 10.000 equipos fallan
2	$10^{-4} - 10^{-3}$	Entre 1 en 10.000 y 1 en 1.000 equipos fallan

3	$10^{-3} - 10^{-2}$	Entre 1 en 1.000 y 1 en 100 equipos fallan
4	$10^{-2} - 0.1$	Entre 1 en 100 y 1 en 10 equipos fallan
5	$> 0.1$	Más de 1 en 10 equipos fallan

Tabla 7.4. Consecuencias<sup>[7.2]</sup>

Categoría de consecuencia	Se basa en
A	No hay consecuencias
B	Heridas que requieran primeros auxilios básicos o daños medioambientales insignificantes
C	Heridas leves o daños medioambientales a corto plazo
D	Heridas graves o daños medioambientales significativos
E	Incluye fatalidades o daños medioambientales catastróficos o a largo plazo

Este análisis se realizará para los equipos principales de la planta que cumplan con el alcance de la norma. Estos son:

- Fundidora de grasa vacuna
- Tanques de desgomado (solo el recipiente, no el impulsor)
- Fat Splitting Tower
- Torre destiladora de Glicerol

- Separador de 3 fases
- Tanques Slurry de glicerólisis
- Decantador de glicerol
- Cristalizadores
- Intercambiadores de calor presurizados (50 bares)
- Caldera

La torre destiladora de palmítico no se considerará debido a que se encuentra sometida a presión externa y requiere un análisis más profundo. Las frecuencias genéricas de falla se han buscado en bibliografía. [7.3][7.4]

### **Fundidora de grasa vacuna**

Tabla 7.5. Resumen para la fundidora.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
20-100°C	1-2 bares	$7,9 \cdot 10^{-4}$ (tomado como condensador por los tubos)	Quemaduras de 2do o 3er grado (Categoría D)	Medio

### **Tanques de desgomado**

Tabla 7.6. Resumen para el tanque de desgomado.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
80°C	1 bar	$5 \cdot 10^{-4}$	Quemaduras 2do o 3er grado	Medio

			grado (Categoría D)	
--	--	--	------------------------	--

### Fat splitting tower

Tabla 7.7. Resumen para la fat splitting tower.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
250°C	50 bar	$6 \cdot 10^{-6}$	Fatalidades o destrucción significativa de la infraestructura (Categoría E)	Medio-Alto

### Torre destiladora de Glicerol

Tabla 7.8. Resumen para la torre destiladora de glicerol.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
100-250°C	1.5 bar	$6 \cdot 10^{-6}$	Fatalidades (Categoría E)	Medio-Alto

## Separador de 3 fases

Tabla 7.9. Resumen para el separador de 3 fases.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
80°C	1 bar	$5 \cdot 10^{-6}$	Quemaduras de 2do grado (Categoría C)	Medio

## Tanques Slurry de Glicerólisis

Tabla 7.10. Resumen para los tanques slurry de glicerólisis.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
240°C	1 bar	$8 \cdot 10^{-6}$	Quemadura de 3er grado. El fluido no saldrá con una onda expansiva (Categoría D)	Medio

## Decantador de glicerol

Tabla 7.11. Resumen para el decantador de glicerol.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
90°C	1 bar	$5 \cdot 10^{-6}$	Quemaduras de 2do grado (Categoría C)	Medio

## Cristalizadores

Tabla 7.12. Resumen para los cristalizadores.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
2-50°C	1 bar	$8 \cdot 10^{-6}$	Sin consecuencias	Bajo

## Caldera

Tabla 7.13. Resumen para la caldera.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
264°C	50 bar	$6 \cdot 10^{-6}$	Fatalidades o	Medio-Alto

			destrucción de la infraestructura (Categoría E)	
--	--	--	---	--

### **Intercambiadores presurizados a 50 bares**

Tabla 7.14. Resumen para los intercambiadores presurizados a 50 bares.

Temperatura de operación	Presión de operación	Frecuencia genérica de falla catastrófica	Consecuencias que podría causar una falla de este equipo	Riesgo
250-264°C	50 bar	6.10 <sup>-6</sup>	Fatalidades o destrucción de la infraestructura (Categoría E)	Medio-Alto

### 7.5.2 RBI Semicuantitativo

El método cualitativo es útil para un primer análisis, pero es muy subjetivo también a la experiencia del analista. Es por ello que API desarrolló un método semicuantitativo que permite calcular la probabilidad de falla genérica de forma más precisa.

$$Pof(t) = Gff \cdot fms \cdot Df, total(t)$$

Donde “Pof” es la probabilidad de falla por sus siglas en inglés, “fms” es un factor relacionado al sistema de gestión de la planta y “Df,total” es el factor de daño.

El factor de daño es un concepto introducido por API, definido como una medida cuantitativa del deterioro sufrido por el equipo como una medida de incertidumbre del verdadero daño. Es importante mencionar que la probabilidad de falla depende del tiempo, como se puede observar. ¿Por qué? Esto se debe a que entre más tiempo pase sin una inspección, menos se conoce sobre la condición del equipo, es decir, aumenta la incerteza.

El factor “fms” está íntimamente relacionado con la política de gestión que se decida utilizar. Para su cálculo se deben responder 101 preguntas detalladas en API 581, las cuales permiten detectar los puntos débiles del sistema de gestión y luego cuantificar el valor de “fms” por tablas también disponibles en las normativas. En el estado de avance que se encuentra el proyecto esto no puede realizarse, pero no es muy importante, dado que puede hacerse igual a “1” en análisis básicos.

Finalmente, el factor de daño se calcula por procedimientos también descritos en la norma. Se calcula un factor de daño por cada mecanismo de daño existente. Los factores de daño de cada mecanismo luego se suman y se obtiene el “Df,total”.

La utilidad del método semicuantitativo de RBI es que permite establecer los periodos de próxima inspección. Como la probabilidad es una función del tiempo, una vez que se alcance el llamado “límite de riesgo aceptable”, se realiza una inspección para evaluar el estado del equipo. En general, se analiza el factor de daño en vez de la probabilidad de falla debido a que es el único término dependiente del tiempo. Cada empresa establece su “límite de riesgo aceptable”, con lo cual no existe un criterio universal; pero suele considerarse que cuando “Df” es levemente superior a 10, se debe realizar una nueva inspección, ya que estaríamos subiendo un orden de magnitud la frecuencia genérica de falla.

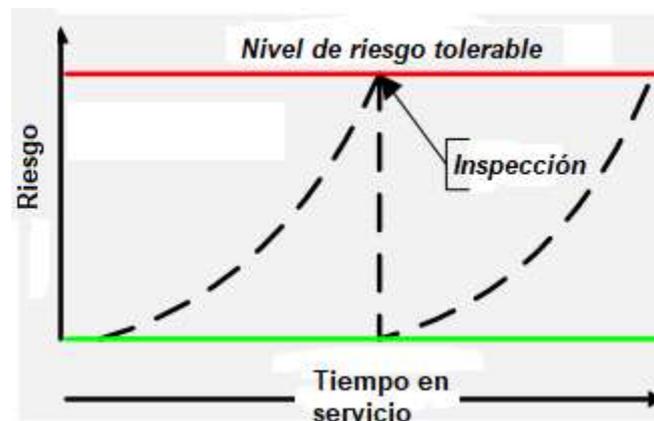


Figura 7.13. Base del RBI semi-cuantitativo.

Al inspeccionar, se disminuye la incertidumbre y por ende el factor de daño.

A continuación, se realiza el procedimiento de cálculo para evaluar el factor de daño por corrosión de la “Fat Splitting tower”. Puede análogamente aplicarse el procedimiento para

otros equipos. La idea es mostrar la metodología de aplicación, pero no desperdiciar mucho tiempo en el análisis de cada equipo siendo que aún se está en etapa de diseño.

En el Capítulo 3 se calculó que el espesor de diseño de la torre era de 15 mm contando el sobre espesor por corrosión. Dobson y Chapman<sup>[7.1]</sup> reportaron en su trabajo la velocidad de corrosión de AG a altas temperaturas y presiones, para acero inoxidable 316. Su valor es de 0.02 mm/año, un valor relativamente bajo. El valor de corrosión del agua es complejo de estimar en estas etapas, pero aparenta ser menor al de los ácidos<sup>[7.8]</sup>.

La norma establece el cálculo del término “Art” según

$$Art = 1 - \frac{trd - Vc.Age}{tmin + CA}$$

Donde “trd” es el espesor remanente medido, “Vc” es la velocidad de corrosión, “Age” son los años que pasan desde la inspección, “tmin” es el espesor mínimo requerido por norma y “CA” es el sobre espesor por corrosión. Para el caso del análisis como se está estableciendo el periodo de primera inspección, “trd” = “tnom + CA”.

Luego se ingresan a las tablas (Figura 14) con el valor de “Art” y se obtiene el valor del factor de daño según cuantas inspecciones se hayan realizado y cuáles fueron sus efectividades. La efectividad de la inspección se define en base a cuán profunda haya sido la inspección, es decir, cuánta área del equipo fue revisada. No es lo mismo inspeccionar un 5% del área que un 50%, ya que la incertidumbre no disminuye de la misma forma.

**Factor de daño por adelgazamiento**

A <sub>r</sub>	Efectividad de la inspección												
	E	1 inspección				2 inspecciones				3 inspecciones			
		D	C	B	A	D	C	B	A	D	C	B	A
0.02	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.04	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.06	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.08	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.10	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.12	6	5	3	2	1	4	2	1	1	3	1	1	1
0.14	20	17	10	6	1	13	6	1	1	10	3	1	1
0.16	90	70	50	20	3	50	20	4	1	40	10	1	1
0.18	250	200	130	70	7	170	70	10	1	130	35	3	1
0.20	400	300	210	110	15	290	120	20	1	260	60	5	1
0.25	520	450	290	150	20	350	170	30	2	240	80	6	1
0.30	650	550	400	200	30	400	200	40	4	320	110	9	2
0.35	750	650	550	300	80	600	300	80	10	540	150	20	5
0.40	900	800	700	400	130	700	400	120	30	600	200	50	10
0.45	1050	900	810	500	200	800	500	160	40	700	270	60	20
0.50	1200	1100	970	600	270	1000	600	200	60	900	360	80	40
0.55	1350	1200	1130	700	350	1100	750	300	100	1000	500	130	90
0.60	1500	1400	1250	850	500	1300	900	400	230	1200	620	250	210
0.65	1900	1700	1400	1000	700	1600	1105	670	530	1300	880	550	500

Figura 7.14. Tabla de valores del factor de daño para corrosión.<sup>[7.2]</sup>

Con respecto a la efectividad de las inspecciones, estas últimas se definen en función de cuánto se desea inspeccionar. La tabla 7.15 muestra las principales características de cada inspección.

Tabla 7.15. Efectividades de inspección. [7.2]

Tipo de Inspección	Efectividad	Análisis Intrusivo	Análisis Externo
A	Alta Efectividad	50-100% de inspección de la superficie	50-100% del equipo por ultrasonido
B	Efectividad Usual	20% de inspección de la superficie	hasta un 20% del equipo por ultrasonido
C	Bastante efectiva	Inspección puntual	2-3% de inspección puntual
D	Pobre Efectividad	Inspección visual	Medición puntual por ultrasonido
E	Inefectiva	No inspección	No medición

Los resultados del análisis son:

Tabla 7.16. Resultados del análisis de probabilidad del RBI semicuantitativo.

Año	Art	Factor de daño
2022 (puesta en marcha)	0	1
2023	0.0013	1
2024	0.0026	1
2025	0.0040	1
2026	0.0053	1

2027	0.0066	1
2028	0.008	1
2029	0.0093	1
2030	0.0106	1
2031	0.0120	1

El avance del daño no es apreciable según los datos obtenidos de bibliografía, es por ello que el factor de daño no aumenta con el tiempo. Esto es coherente si se analiza la velocidad de corrosión de 0.02 mm/año. Una velocidad de corrosión “normal” se encuentra en el rango de 0.12-0.16 mm/año, es decir un orden de magnitud por encima de la utilizada. Esto no quiere decir que el equipo no deba ser inspeccionado, como se mencionara más adelante. Los análisis de riesgo deben re-evaluarse en cada inspección, con datos de campo más fiables.

El análisis de consecuencias por el método semi-cuantitativo está basado en cálculos estadísticos complejos fuera del alcance de este capítulo.

Se puede finalizar diciendo que la probabilidad de falla del equipo a medida que transcurre el tiempo será igual a la de la industria y por lo tanto no habrá que realizar inspecciones con menor frecuencia a las propuestas por las normas de integridad mecánica.

## 7.6 Inspección por Normas API

Como se ha mencionado anteriormente, existen 2 formas de planificar las inspecciones, una basada en riesgos y otra según los lineamientos de la norma. Estas normas contienen los procedimientos para implementar las mejores prácticas de la industria, por lo que en caso que un análisis de riesgo no sea suficiente o sea inconcluso, los planes de inspección se pueden basar en estos lineamientos.

Las principales normas que se implementarán en este capítulo serán la API 510 (equipos sometidos a presión) y API 570 (cañerías).

## 7.6.1 API 510

La norma API 510 es la otra forma válida de analizar la integridad de un equipo. En esta se mencionan los 2 tipos posibles de inspección, la inspección interna y la externa.

La primera se basa en un análisis de daño del interior del equipo, siendo necesario la parada del mismo, mientras que en un análisis externo no es necesario realizar la parada del equipo.

Es por ello que los análisis internos serán más espaciados en el tiempo, pero cuando se deban hacer serán muy meticulosos en busca de cualquier defecto. En la tabla 7.17 se detallan los períodos de inspección recomendados.

Tabla 7.17. Períodos de inspección recomendados.

Tipo de Inspección	Periodo de inspección
Externa	Cada 5 años o cuando se realiza la inspección Interna
Interna	La menor entre 10 años o la mitad de la vida remanente del equipo*

\*La vida remanente del equipo se define como el tiempo de vida que le queda al equipo en función de la velocidad de corrosión que experimenta. La misma se puede calcular a partir de la ecuación 3.

$$VR = \frac{t_{act} - t_{min}}{V_C}$$

Donde,  $t_{Act}$  es el último espesor medido,  $t_{min}$  es el mínimo espesor permitido y  $V_C$  es la velocidad de corrosión.

Una vez definidos los intervalos de inspección, se deberá especificar el alcance de cada tipo de inspección.

Para el caso de la inspección externa, se deberá garantizar el análisis de los siguientes componentes:

- Aislación y pinturas.
- Soportes y fundaciones.
- Existencia de corrosión bajo aislamiento.
- Escaleras y plataformas.
- Boquillas.
- Verificar Creep.
- Bridas, medidores, válvulas de seguridad y accesorios.
- Se recomienda una medición de espesores externa.

Además, se deberán:

- Examinar las superficies de las envolventes en busca de fisuras, deformaciones y deterioro.
- Examinar juntas las soldaduras buscando fisuras.
- Examinar las bocas de hombres y otras aberturas buscando fisuras y otros defectos, en especial en las soldaduras de refuerzos.

Con respecto a la inspección interna, es el método preferido de análisis ya que es la forma más exhaustiva capaz de revelar posibles daños. El hecho de ser interna implica que el personal debe ser capaz de poder entrar en el equipo. Es por ello que se deben mantener todas las condiciones de seguridad, limpieza y preparación de superficies para que los examinadores no sufran daño alguno.

Para que el riesgo de inspección sea mínimo se deberán cumplir los siguientes puntos:

- El equipo a ser inspeccionado deberá ser aislado de toda fuente de fluido, asimismo se deberá garantizar que se haya limpiado previamente.
- Antes de comenzar con las actividades se deberá informar a todas las personas que trabajan alrededor del equipo.
- Se deberá tener un plan de contingencias ante posibles imprevistos.

En este sentido, existen metodologías que permiten impedir que el equipo se ponga en marcha mientras se realizan las inspecciones.

Con respecto a los trabajos que se realizarán sobre el equipo comprenden desde la medición de los espesores de todos los componentes de equipo hasta la inspección minuciosa de las soldaduras.

## 7.6.2 API 570

La norma API 570 es utilizada para definir y analizar la integridad de las cañerías de proceso. En ella se podrán encontrar las principales directrices tanto para reconocer los principales puntos críticos de las cañerías, así como estimar correctamente los periodos de inspección.

### 7.6.2.1 API 570: Puntos de inspección críticos

Inspeccionar cada m<sup>2</sup> de planta sería imposible, sin mencionar ineficiente. Es por ello que se establecen puntos críticos que es donde debe prestarse atención a la cuantificación del daño. Los mismos son:

#### **Tramos muertos**

Los tramos muertos en las plantas son muy comunes, y útiles para futuras ampliaciones o nuevas líneas que deban ser instaladas. Tener un tramo muerto permite poder realizar un empalme o soldadura sin necesidad de afectar a la línea principal, pero también representan sitios de acumulación de fluido que no se renueva; lo cual favorece a la corrosión.



Figura 7.15. Ejemplo de tramo muerto en una planta.

#### **Puntos de Inyección de vapor**

Los puntos de inyección son puntos vitales ya que generan zonas de muy alta turbulencia que pueden erosionar los materiales y causar zonas de corrosión.

API 570 establece que aguas arriba del punto de inspección debe inspeccionarse una longitud igual al valor máximo entre 3 diámetros de la cañería o 0.3 metros. Aguas abajo del punto de

inyección el límite de inspección es el segundo cambio de dirección o 7.6 metros luego del primer cambio de dirección, el que sea menor.

### **Zonas de corrosión bajo aislación**

Las consecuencias de este mecanismo de daño ya han sido explicadas, así también como su importancia. Si bien puede detectarse este daño por END como PEC, a veces estos no están disponibles o son costosos. En estos casos API 570 establece la cantidad de aislación que debe removerse para evaluar el daño acorde a la clasificación de la cañería.

Las cañerías se clasifican en tipo 1, tipo 2, tipo 3 o tipo 4 acorde al fluido que transportan o su ubicación.

Tabla 7.18. Tipos de cañerías según API 570.

Tipo de cañería	Características
Clase 1	Se ubican cerca de cursos de agua o pasan por zonas urbanas. Transportan fluidos que al entrar en contacto con el aire pueden generar mezclas explosivas. Transportan HF. Transportan materiales que puedan auto refrigerarse y causar fractura frágil
Clase 2	Transportan fluidos que al fugarse se vaporizan lentamente. Transportan GNC, GLP o hidrógeno. Transportan ácidos y bases fuertes dentro de la planta.
Clase 3	Transportan fluidos que no se vaporizan considerablemente, o ácidos y bases alejados de la planta
Clase 4	Fluidos inertes y fluidos auxiliares

Tabla 7.19. Remoción de aislación necesaria en cañerías.

Tipo de cañería	Cantidad de aislación a remover si se tienen presencia de daño por CUI	Cantidad de aislación a remover si se tiene sospecha de daño por CUI
Clase 1	75%	50%
Clase 2	50%	33%
Clase 3	25%	10%

### **Interfaz suelo-aire**

Estas secciones se refieren a los tramos donde la cañería ingresa al suelo para continuar subterráneamente. Estas zonas pueden representar peligro ya que si sufre corrosión no se observa a simple vista. API 570 establece que, si la cañería no está revestida en su totalidad, deben excavar entre 150 y 300 mm para evaluar el daño.



*Figura 7.16. Interfaz suelo-aire en cañería no revestida completamente.*

### **Cambios de dirección**

Los cambios de dirección representan zonas donde el fluido choca contra el material y puede causar erosión con mayor fuerza. En este sentido deben inspeccionarse:

- Tee
- Codos

- Curvas
- Reducciones

## Soportes

Los soportes deben ser inspeccionados visualmente para evaluar la presencia de daños por corrosión. La rotura de un soporte puede implicar que la cañería no soporte su peso y se rompa, por lo cual este punto es vital.

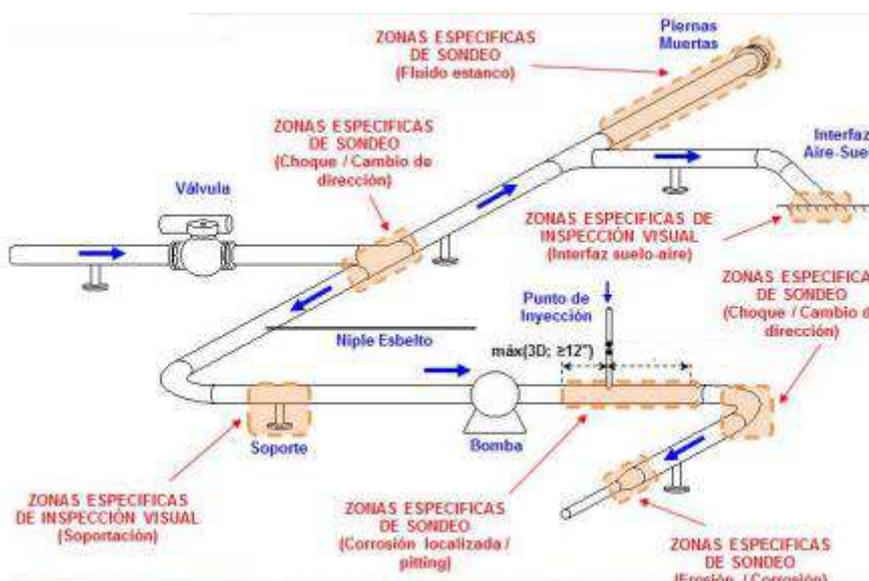


Figura 7.17. Resumen de puntos de inspección en cañerías.

## 7.6.2.2 API 570: Frecuencias de Inspección

Las frecuencias de inspección se basarán principalmente en la clase de cañería a analizar. En la tabla 7.20 se listan los periodos de inspección recomendados.

Tabla 7.20. Frecuencias de inspección.

Tipo de Cañería	Mediciones de Espesor	Inspección visual externa
Clase 1	5 años	5 años
Clase 2	10 años	5 años
Clase 3	10 años	10 años
Clase 4	A cargo del Inspector	A cargo del Inspector

Puntos de Inyección	3 años	A cargo del Inspector
Interfaz suelo-Aire	A cargo del Inspector	A cargo del Inspector
Válvulas de alivio	-	Cada 5 años

## 7.7 API 579: Aptitud para el servicio (Fitness for Service, FSS)

A lo largo del capítulo se ha explicado qué es una inspección y cómo llevarla a cabo en función de los mecanismos de daño que se tengan en los equipos. Pero la pregunta es ¿Qué se hace con los datos que se obtienen en la inspección? ¿El equipo puede seguir en servicio? ¿Necesita reparación? El ingeniero o inspector debe ser capaz de afirmar con seguridad que el equipo no sufrió un daño inaceptable, pero ¿basado sobre qué?

API y ASME vienen a contestar estas inquietudes con la norma API 579 de Aptitud para el Servicio. En el año 2000 surgió la primera edición que en su momento se consideró como una práctica recomendada, donde se exponían cálculos para determinar con certeza si el equipo podía seguir en funcionamiento. En los últimos años, esta norma pasó a ser un estándar internacional, y se mejoran continuamente los métodos de cálculo sobre los que se basa.

API 579 establece 3 niveles de cálculo:

1. **Nivel 1:** Este nivel es el más conservativo e implica cálculos sencillos para asegurar la aptitud del componente o equipo. Puede ser llevado por cualquier miembro de la planta
2. **Nivel 2:** Este nivel es menos conservativo, requiere en su mayoría de datos detallados del diseño, y condición de los componentes. Deben realizarlo ingenieros.
3. **Nivel 3:** Este nivel implica directamente el modelado y simulación del equipo en las condiciones de proceso, generalmente mediante elementos finitos. Requiere de expertos en la temática para ser llevado a cabo.

Si el componente o equipo cumple cualquier de los 3 niveles, el componente se considera apto para el servicio. Debe quedar claro que API 579 debe utilizarse con datos del equipo en SERVICIO, pero puede utilizarse para ciertas afirmaciones como se verán a continuación.

Para finalizar esta breve introducción a la sección, es importante recalcar que Aptitud para el servicio (FFS) e inspección basada en riesgo (RBI) NO son métodos sustitutos, ni se puede extrapolar información de un método a otro. Es decir, que un equipo represente un alto riesgo de falla por RBI no quiere decir que no esté apto para el servicio; y viceversa. Ambos métodos son COMPLEMENTARIOS, y deben utilizarse de esa forma. Se verifica la aptitud para el servicio, y luego se planea la próxima inspección por un RBI.

### 7.7.1 API 579: Parte 3

API 579 se organiza en 14 partes. Las primeras dos representan la introducción, alcance y definición de los conceptos básicos. Las partes 3 a 14 cubren la aptitud para el servicio de la mayoría de los mecanismos de daño según:

- *Parte 3:* Fractura Frágil
- *Parte 4:* Corrosión generalizada
- *Parte 5:* Corrosión localizada
- *Parte 6:* Pitting
- *Parte 7:* Daño por H<sub>2</sub>
- *Parte 8:* Irregularidades geométricas
- *Parte 9:* Fisuras
- *Parte 10:* Creep
- *Parte 11:* Daño por fuego (Incendios)
- *Parte 12:* Abolladuras y arañazos
- *Parte 13:* Laminaciones
- *Parte 14:* Daño por Fatiga para operaciones no continuas

No es el objetivo del capítulo explicar cada una de las partes, dado que sería extenso y no se tienen datos en servicio para realizar demostraciones cuantitativas. En su lugar, se hará uso de la parte 3 y la parte 10 de la norma.

La parte 3 permite asegurar el funcionamiento del equipo ante fracturas frágiles. Una fractura frágil se da casi en la totalidad de casos en aquellos equipos que trabajan a una temperatura

muy baja. Esto genera que los metales se tornen muy frágiles a las tensiones, generando una falla catastrófica. API 579 permite asegurar que según el material con que se trabaje, se puede establecer una temperatura mínima de operación (MAT). A la temperatura de operación real se la denomina CET.

El nivel 1 establece que acorde al tipo de materia y el espesor se ingresa a las “Curvas de excepción” y se obtiene la MAT. Se debe verificar que la CET > MAT para cumplir este nivel.

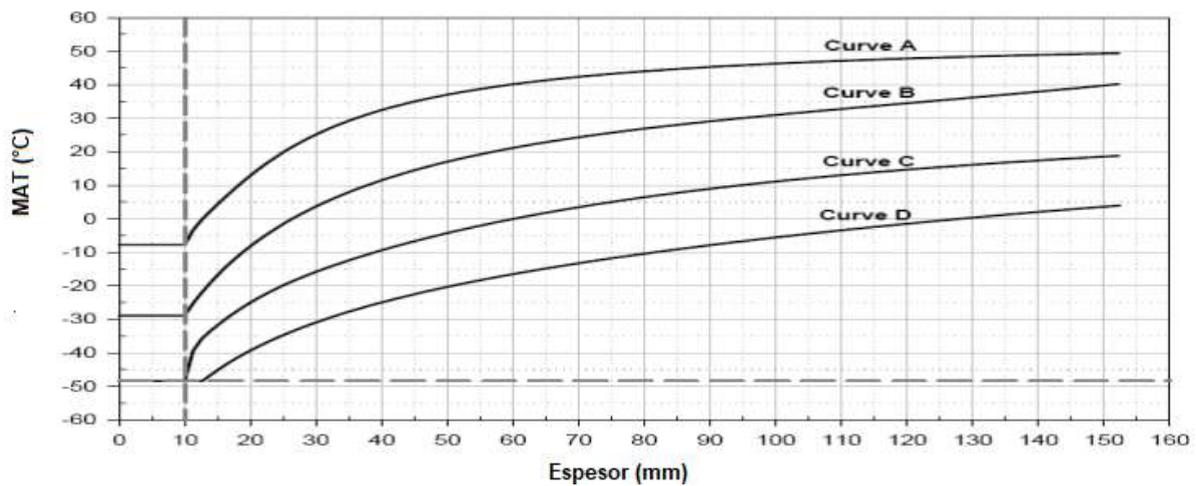


Figura 7.18. Curvas de excepción. [7.5]

De las 4 curvas presentes se selecciona la que corresponda al caso de análisis según el material que se tiene.

Curve	Material, (1), (2), (6)
A	All carbon and all low alloy steel plates, structural shapes and bars not listed in Curves B, C, and D below. SA-216 Grades WCB and WCC if normalized and tempered or water-quenched and tempered; SA -217 Grade WC6 if normalized and tempered or water-quenched and tempered. The following specifications for obsolete materials: A7, A10, A30, A70, A113, A149, A150 (3). The following specifications for obsolete materials from the 1934 edition of the ASME Code, Section VIII: S1, S2, S25, S26, and S27 (4). A201 and A212 unless it can be established that the steel was produced by a fine-grain practice (5).
B	SA-216 Grades WCA if normalized and tempered or water-quenched and tempered. SA-216 Grades WCB and WCC for thicknesses not exceeding 2 inches if produced to a fine grain practice and water-quenched and tempered. SA -217 Grade WC9 if normalized and tempered. SA-285 Grades A and B SA-414 Grade A SA-442 Grade 55 > 1 in. if not to fine grain practice and normalized. SA-442 Grade 60 if not to fine grain practice and normalized. SA-515 Grades 60 SA-516 Grades 65 and 70 if not normalized. SA-612 if not normalized. SA-662 Grade B if not normalized. Except for cast steels, all materials of Curve A if produced to fine grain practice and normalized which are not listed for Curve C and D below. All pipe, fittings, forgings, and tubing not listed for Curves C and D below.
C	SA-182 Grades 21 and 22 if normalized and tempered. SA-302 Grades C and D. SA-336 Grades F21 and F22 if normalized and tempered. SA-387 Grades 21 and 22 if normalized and tempered. SA-442 Grades 55 < 1 in. if not to fine grain practice and normalized. SA-516 Grades 55 and 60 if not normalized. SA-533 Grades B and C. SA-662 Grade A. All material of Curve B if produced to fine grain practice and normalized and not listed for Curve D below.
Curve	Material, (1), (2), (6)
D	SA-203. SA-442 if to fine grain practice and normalized. SA-508 Class 1. SA-516 if normalized. SA-524 Classes 1 and 2. SA-537 Classes 1 and 2. SA-612 if normalized. SA-662 if normalized. SA-738 Grade A.

Figura 7.19. Materiales según la curva de excepción. [7.5]

El serpentín más pequeño que viene según las normas BWG es de 0.022" (el espesor mínimo requerido es de 0.005" para acero inoxidable). El acero inoxidable 316 no se encuentra en la lista, por lo que entraría dentro de la categoría "A". Ingresando al gráfico se obtiene que la MAT es de -7.5°C. NO cumple por nivel 1 el acero inoxidable.

El nivel 2 se subdivide en 3 clases, de las cuales se usará el "Método B". Este método consiste en realizar una prueba hidráulica al componente a una determinada presión. Acorde a la relación entre presión de diseño y presión de prueba hidráulica, se ingresa a la Figura 7.20 y se obtiene la cantidad de grados que debe restarse a la MAT del nivel 1.

Aquí se realizará el proceso inverso. Sabiendo que el fluido que circula por el serpentín está como mínimo a -20°C, se busca que se resten 20°C a los -7.5°C encontrados en el nivel 1 (obteniendo una temperatura mínima de -27.5°C, asegurando el correcto funcionamiento).

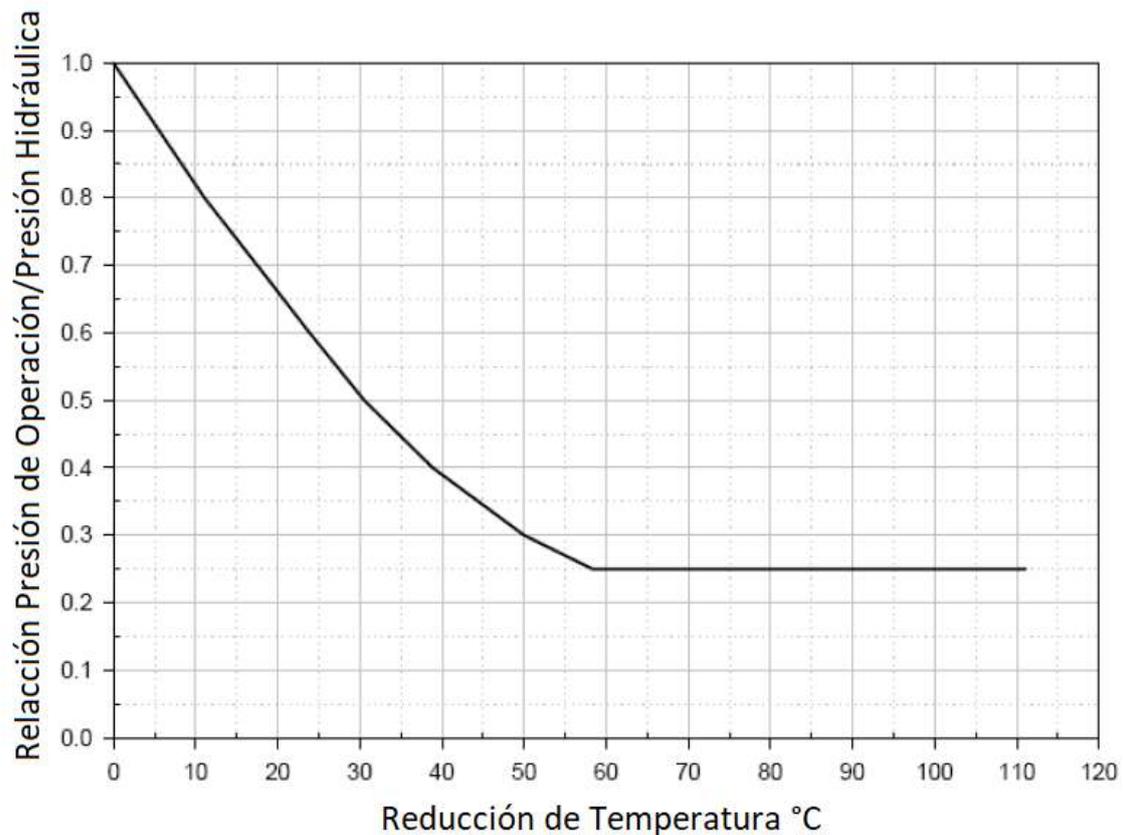


Figura 7.20. Método de reducción de la temperatura mínima.<sup>[7.5]</sup>

Si se quiere una reducción de 20°C, se requiere que la Prueba hidráulica se lleve a cabo a 3 bares. Si el material pasa la prueba, es apto para el servicio criogénico a la temperatura determinada. Si no, puede seleccionarse un material más apto.

### 7.7.1 API 579: Parte 10

En esta parte se determinarán las horas de servicio de la caldera en función del daño por creep como una primera estimación. En las inspecciones subsecuentes debe reevaluarse la aptitud para el servicio.

Teniendo en cuenta lo anterior se utilizará el nivel 1 de la parte 10, el cual es muy sencillo. Lo primero que debe realizarse es ubicar la temperatura máxima en la operación de la caldera. En base a los análisis realizados por Shaki y Tide<sup>[7.6]</sup> y Emara-Shabik<sup>[7.7]</sup>, para una caldera la temperatura máxima alcanzada en el material ronda los 600 K. En segundo lugar, debe calcularse la tensión a la cual se encuentra sometido el tubo. Para ello se utiliza:

$$\sigma = \frac{D_{mean} \cdot P}{t}$$

Donde “ $D_{mean}$ ” es el promedio de diámetros externo e interno del tubo, “ $P$ ” es la presión de operación y “ $t$ ” es el espesor (que se supondrá igual al de la Fat Splitting tower ya que trabajan a la misma presión). Para los cálculos se supone que se utilizarán tubos XXS de 3 pulgadas de diámetro nominal (ver catálogo adjunto).

$$\sigma = 24.1 \text{ MPa}$$

Ingresando a la Figura 7.21, se obtiene la cantidad de horas de vida útil que posee la caldera.

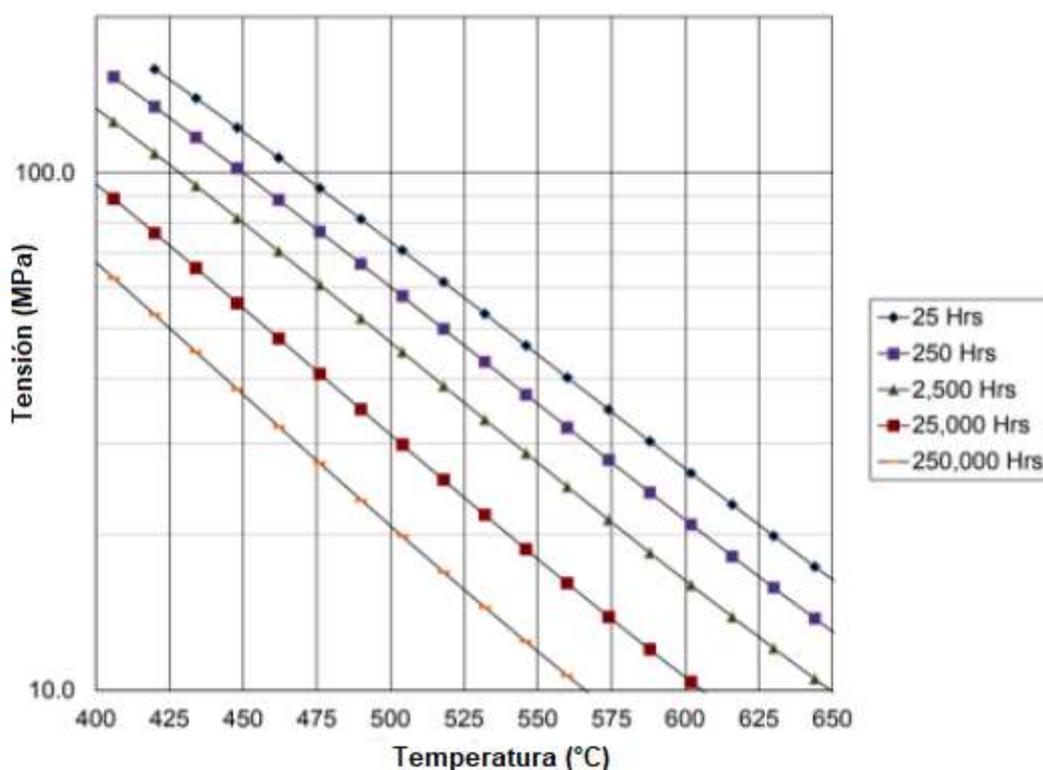


Figura 7.21. Vida útil de la caldera. [7.5]

El punto no cae dentro del gráfico debido a la temperatura. Esto indica que la caldera puede operar más de 28 años sin daños considerables de creep; aunque esto debe verificarse en las inspecciones. Es posible que la caldera sufra corrosión y erosión, lo cual quiere decir que si bien no es propensa al creep con los datos analizados; debe evaluarse su integridad mecánica a futuro

# **CAPÍTULO 8**

## **SÍNTESIS A ESCALA PILOTO**



## 8.1 Introducción

El motivo de este capítulo adicional no es más que la mera curiosidad y ganas de poner en práctica todo lo investigado durante el año de trabajo. La idea de poder realizar una experiencia real a partir de toda la información recolectada fue la fuerza motriz que impulsó la culminación del proyecto. Cabe destacar que el plan de realizar una experiencia de este tipo ya venía siendo ideada desde hace tiempo. Es por ello que a medida se avanzaba en el proyecto y las ideas se iban consolidando, se fueron buscando las partes necesarias para poder construir el reactor que permitiese llevar a cabo la parte experimental.

El propósito general de este último capítulo es verificar en forma práctica si la catálisis heterogénea para la reacción de transesterificación se puede llevar a cabo a escala piloto con los conocimientos adquiridos. Esto se debe principalmente a que el método propuesto en capítulos pasados está siendo estudiado actualmente en diferentes centros de investigación y aún no hay demasiados datos de este proceso a escala industrial.

La intención de este capítulo no es obtener datos exactos de la reacción a escala piloto, ya que no se cuentan con los elementos apropiados de medición. Sino más bien una experiencia cualitativa de la factibilidad o no de la reacción en las condiciones propuestas.

## 8.2 Descripción general del armado del reactor

Antes de comenzar con la descripción de cómo se fue montando el tanque agitado, es de mencionar que se utilizaron partes prestadas o reutilizadas de viejas máquinas. Es por ello que la búsqueda de los materiales necesarios se comenzó con mucha anticipación. El dinero invertido en este proyecto no fue más que la obtención de los reactivos y discos de corte / electrodos de soldadura; así como también en termocupla tipo K y un conductímetro.

### 8.2.1 Obtención de las principales partes del reactor

Como se mencionó anteriormente las partes del reactor se fueron obteniendo una a una a lo largo del tiempo.

La primera pieza en ser encontrada y fue la causante de plantearse seriamente la factibilidad de este proyecto es el motor eléctrico del reactor. Esto se debe principalmente a que uno de

los miembros del equipo tenía un motor de 1 HP en su casa y sin uso. Esto fue la base de todo el proyecto y fue a partir del cual se realizaron los cálculos de potencia para verificar su factibilidad.



*Figura 8.1: Motor de 1 HP y 2800 rpm a utilizar.*

Es de mencionar que el motor en primera instancia no funcionaba, pero era problema del cableado exterior, por lo que no fue de gran complejidad ponerlo en funcionamiento.

En el siguiente link, se puede ver el motor funcionando luego de ser reparado.

<https://drive.google.com/file/d/1j5UvhPbFuSDucuF61OczEnwS8us6Ennr/view?usp=sharing>

El segundo componente a ser utilizado es obviamente el tanque donde se producirá la reacción.

Para ello se buscaron diferentes opciones, tanto como grandes ollas o tambores de 200 litros, pero ninguna de estas opciones fue encontrada. Es por ello que se encontró un viejo termotanque, donde su exterior se encontraba en muy malas condiciones, pero se suponía que dentro no estaría en tan mal estado.



*Figura 8.2: Termotanque encontrado*

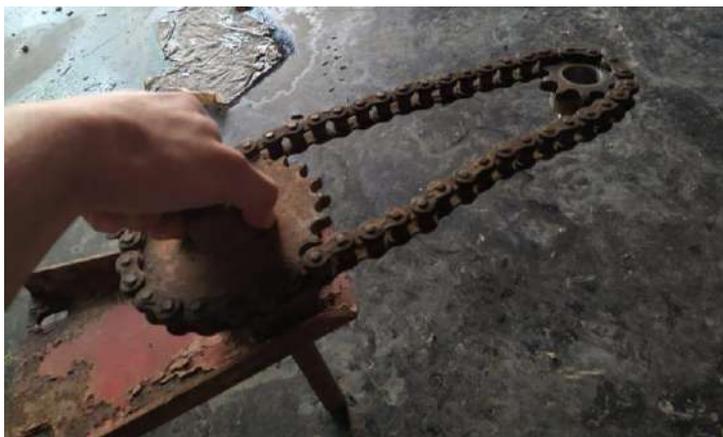
Como se puede observar las condiciones externas no eran las óptimas, pero una vez que se desarmó la capa exterior se encontró que el tanque donde se calienta el agua se encontraba en condiciones aceptables en comparación al exterior.



*Figura 8.3: Condición interna del tanque.*

La tercera pieza que es más bien un conjunto de piezas, es el sistema de poleas del tanque.

Para ello se buscó en diferentes desarmaderos o talleres mecánicos algunas poleas en desuso. Afortunadamente se pudo conseguir un sistema de poleas perteneciente a la distribución de una máquina agrícola.



*Figura 8.4: Poleas de una máquina agrícola*

El sistema de poleas consiste en un piñón de 10 dientes y una corona de 22 dientes con una cadena ASA 40. El sistema estaba bastante oxidado por lo que se utilizó WD-40 para eliminar todo el óxido y la grasitud remanente se la eliminó con Gasoil.

Como se puede observar la relación 22-10 no es muy grande, dando finalmente una agitación de casi 1300 rpm, siendo este valor muy elevado y además se corre el riesgo de sobre exigir el motor.

Es por ello que se decidió buscar una corona más grande, para así poder bajar aún más las rpm del reactor. En este punto se desea extender los agradecimientos a Raúl Costa que posee un taller mecánico de motos, por cedernos una polea de 45 dientes compatible con nuestra cadena ASA 40.



*Figura 8.5: Nueva corona de 45 dientes.*

Como se puede observar ya con la nueva corona, la reducción de rpm se reduce a 600, siendo este un valor coherente con la agitación encontrada en bibliografía.

## 8.2.2 Montaje del tanque agitado

La construcción del equipo comenzó con el dimensionamiento de las paletas de agitación. Se decidió utilizar un sistema de 2 palas planas principalmente a la simplicidad de su construcción y a la disponibilidad de materiales. Para su construcción se utilizó un ángulo de acero de 1 pulgada y un espesor de 3 mm.

Para el dimensionamiento del agitador, se utilizaron las correlaciones de agitación y mezclado utilizadas en capítulos pasados. Para un tanque con 4 baffles y 2 palas planas el número de potencia ronda un valor de 1.9. A continuación se puede observar cómo varía la potencia necesaria a entregar por el motor con 600 rpm y una densidad del líquido de  $1000 \text{ Kg/m}^3$ . Cabe destacar que se utilizó la densidad del agua como parámetro de diseño ya que se realizaron una serie de pruebas con agua para comprobar el funcionamiento del reactor. De todas formas, la densidad de la mezcla a reaccionar ronda los  $850 \text{ Kg/m}^3$ , por lo que la potencia consumida durante la reacción será aún menor (siendo que el número de potencia es constante en el rango del número de Reynolds que se trabaja.  $Re: 400.000$  para el agua y  $Re: 50.000$  para la mezcla, para ambos Reynolds el  $Po=1.9$ ).

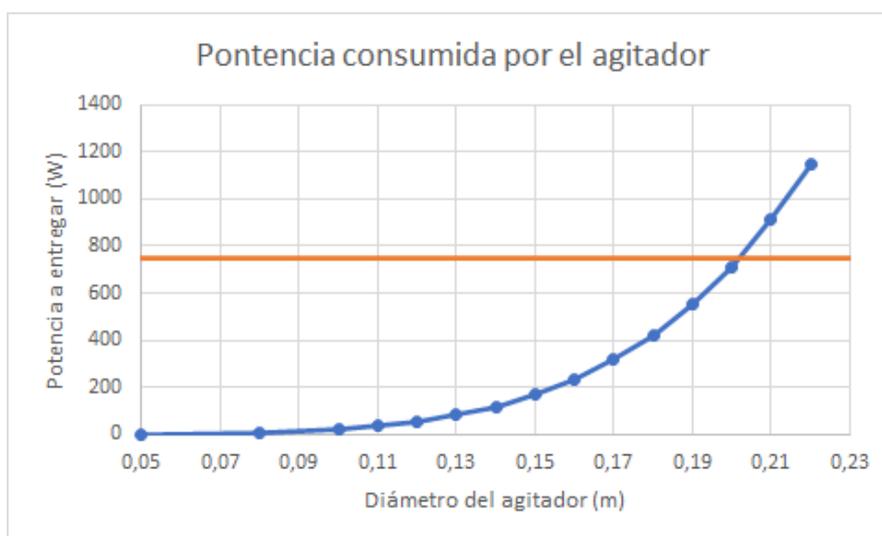


Figura 8.6: Potencia consumida por el agitador.

Como se puede observar en la imagen, la línea naranja corresponde a 1 HP es decir nuestro motor. Todas las configuraciones por debajo de la línea naranja son factibles.

En base a este gráfico se decidió construir un agitador de 17cm de diámetro. De esta forma no se está sobre exigiendo el motor y además queda un gran margen de seguridad ante posibles imprevistos.

Una vez definido el diámetro del agitador se procedió a construir. Para ello simplemente cortó un trozo de 17 cm del ángulo de 1 pulgada y se lo soldó a la distribución.



*Figura 8.7: Montaje del agitador.*

Una vez finalizado con este apartado, se procedió a agregar 4 baffles al tanque de 1 pulgada de altura utilizando el mismo ángulo con el cual se realizó las paletas.

Finalmente se instaló el agitador al tanque mediante una estructura de 2 caños cuadrados soldados al recipiente.



*Figura 8.8: Disposición final del agitador en el tanque.*

En el siguiente link se puede ver la disposición final de agitador.

<https://drive.google.com/file/d/1Ud1MtcL00XXJ4KXxWC6hfDUvSF9eIL70/view?usp=sharing>

Finalizado este último apartado, sólo es necesario colocar el motor en su posición. Para ello se soldó una base para soportarlo en el tanque. Además, se usó una parte de una cortadora de pasto para soportarlo por la parte de arriba.



*Figura 8.9 : Colocación del motor en el tanque.*

Finalmente se colocó la cadena y se la estiró para poder ponerla a punto, se agregó aislante del mismo termotanque utilizado y se le colocó el quemador para calentar la reacción.



*Figura 8.10: Resultado final del reactor tanque agitado.*

## 8.3 Puesta en marcha del reactor

Principalmente esta etapa de la experiencia es puramente práctica, es por ello que se dejarán links de pequeños videos de cada etapa del procedimiento.

- 1) En primera instancia, se cargó la grasa al reactor y se la derritió.

<https://drive.google.com/file/d/1F1W3nzFoTI4AXV7Rh9INdo1C7QGLBgnr/view?usp=sharing>

- 2) Luego de que la grasa esté a 180°C aproximadamente se agregó la glicerina.

[https://drive.google.com/file/d/1smoEGun4jLjEIWXc\\_VHFq82B\\_ndnqgRy/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1smoEGun4jLjEIWXc_VHFq82B_ndnqgRy/view?usp=sharing)

- 3) Finalmente se agrega el catalizador y se comienza con la reacción.

<https://drive.google.com/file/d/1tJj2nt6taiXOKLP5N2cV-qckqEKKPrJX/view?usp=sharing>

Luego de agregar todos los componentes al reactor, se lo puso en marcha y se lo dejó reaccionar por 2 horas. La temperatura promedio del reactor fue aproximadamente 220°C en toda instancia. Esta última se midió con un termómetro cada intervalo de 10 minutos.

Cabe destacar que, debido a las altas temperaturas y la cercanía del motor de la fuente de calor, se utilizó un compresor de aire para refrigerarlo con aire forzado. Esta última estrategia fue de gran ayuda ya que en ciertas ocasiones el motor se encontraba a muy alta temperatura, y con el aire se lo pudo refrigerar satisfactoriamente.

A continuación, se puede ver un fragmento de video con todo el equipamiento en funcionamiento.

[https://drive.google.com/file/d/1ofm-57zPjzBLfDkBV\\_WxsoR6YVMOK0mO/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1ofm-57zPjzBLfDkBV_WxsoR6YVMOK0mO/view?usp=sharing)

Finalmente, luego de 2 horas, se paró el reactor y se dejó enfriar y decantar la glicerina del producto obtenido. Un aspecto a tener en cuenta es que luego de la decantación, una parte del catalizador seguía aún con el producto obtenido, esto se debe principalmente a que se debería realizar una etapa de centrifugación o filtrado para retirar del todo el compuesto.

Esto refuerza la idea propuesta que luego de los reactores TAC, se propuso un filtro para recuperar el catalizador.

Finalmente, el resultado obtenido se puede ver en el siguiente enlace:

[https://drive.google.com/file/d/1McWMgudx9k6DdsXzfBnA\\_MCuC-QhSy4H/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1McWMgudx9k6DdsXzfBnA_MCuC-QhSy4H/view?usp=sharing)

## 8.4 Análisis de DTR

Como última propuesta para caracterizar el sistema, se propuso realizar un estudio de estímulo-respuesta para verificar la utilización del reactor en forma continua. Cabe destacar que como no se pudo realizar una prueba piloto en continuo de la reacción de transesterificación, al menos se realizó este estudio para verificar el comportamiento hidrodinámico del reactor.

Para realizar este estudio, solo fue necesario conseguir un conductímetro manual. El cual se conecta a la salida del reactor. Este último medirá la conductividad del agua en función del tiempo y así se podrá establecer un modelo de flujo para el reactor.



Figura 8.11: Conductímetro utilizado para la experiencia.



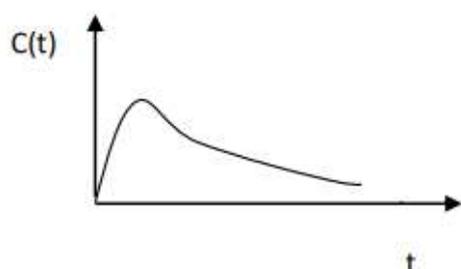
Figura 8.12: Disposición de los elementos para realizar la DTR.

En el siguiente link, se puede observar un fragmento de la DTR realizada.

<https://drive.google.com/file/d/1SID4Nx0tatDFcrsHehfrCnJv0SJla4B5/view?usp=sharing>

La determinación de DRT en forma experimental es una práctica importante porque brinda información necesaria para presumir cuáles son los modelos que mejor pueden representar el sistema real.

La técnica experimental de estímulo-respuesta permite determinar la DTR. Consiste en seguir la señal de respuesta en la corriente de efluente ante una perturbación en la alimentación.  $J(t)$  es la respuesta a una perturbación tipo escalón en la concentración del trazador a la entrada. Si se inyecta un impulso a la entrada de un reactor continuo se obtiene como respuesta  $J'(t)$ :



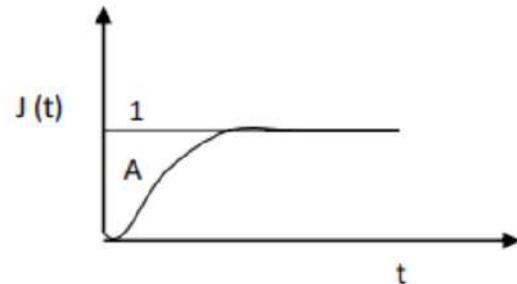
Donde  $F$  es el caudal volumétrico.

$$\begin{aligned} \longrightarrow J'(t) &= \frac{F \cdot C(t)}{\int_0^{\infty} F \cdot C(t) \cdot dt} \\ \downarrow \\ J(t) &= \frac{\int_0^t F \cdot C(t) dt}{\int_0^{\infty} F \cdot C(t) \cdot dt} \end{aligned}$$

El tiempo de residencia medio  $t_m$  es

$$t_m = \int_0^{\infty} t \cdot J'(t) \cdot dt = \int_0^1 t \cdot dJ(t)$$

$t_m = \text{Área sobre la curva } J(t)$



$$C(t) \propto (k(t) - k_0) \quad \rightarrow \quad C(t) = C k^*(t),$$

donde  $C$  es una constante de proporcionalidad y  $k_0 =$  conductividad inicial. La constante de proporcionalidad no es más que la conductividad equivalente de la solución

Entonces para un caudal volumétrico  $F$  constante:

$$J(t) = \frac{\int_0^t K^*(t) dt}{\int_0^{\infty} K^*(t) dt}$$

A partir de  $J(t)$  se puede evaluar  $t_m$  mediante la ecuación, y a partir del mejor ajuste de la curva experimental, es factible modelar el reactor real y evaluar los parámetros del modelo. Los resultados obtenidos serán analizados mediante el modelo que represente adecuadamente la respuesta del reactor.

Lamentablemente, más de un modelo permite curvas de DTR con excelente ajuste a los resultados experimentales de un ensayo de DTR; esta es una limitación de los métodos de caracterización del tipo de mezcla estímulo-respuesta. Cabe aclarar que estas técnicas deben realizarse a una temperatura constante y los resultados son válidos a dicha temperatura y al caudal de operación (además de las revoluciones a las que opera el reactor).

La realización de la DTR fue impulsada por conocer qué tan cerca de la mezcla perfecta se encontraba realmente el reactor montado de forma casera. Debido a las complicaciones prácticas que se tienen para realizar una DTR a las condiciones de operación (mantener tan altas temperaturas durante la experiencia no es viable); la misma fue realizada a la temperatura ambiente del día (23°C).

Por simplicidad se utilizó un impulso de trazador (NaCl) sobre el reactor. A la salida se colocó un conductímetro que fue fijado y se tomaron mediciones cada un intervalo parejo de tiempo. Los datos obtenidos entonces de conductividad vs tiempo, fueron luego traducidos a concentración vs tiempo gracias a la curva experimental realizada durante la materia “Laboratorio de Reactores y Control”. Así se obtiene la figura 8.13.

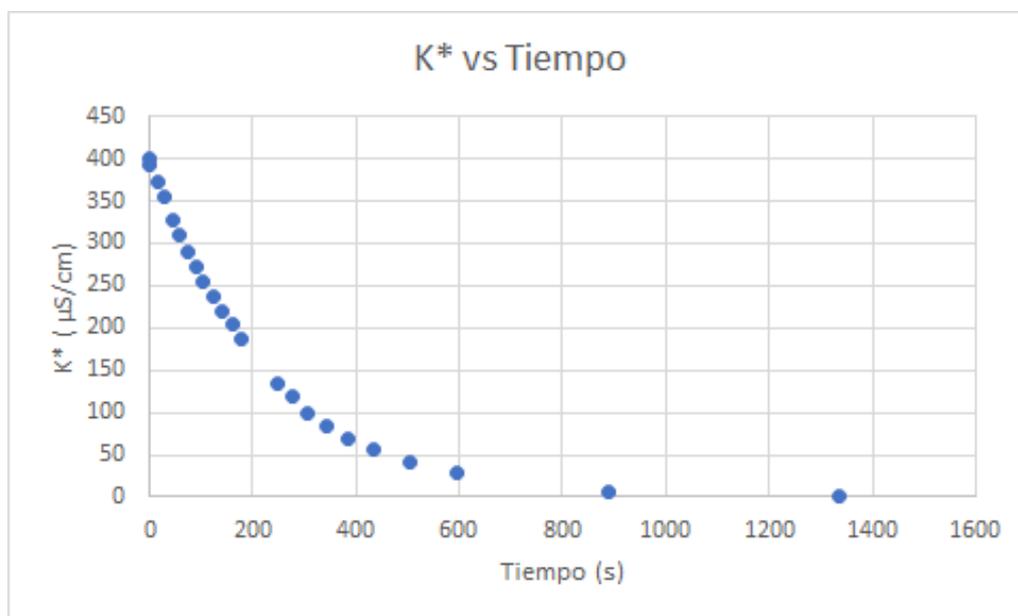


Figura 8.13: Conductividad equivalente vs tiempo

Como se encuentra ampliamente en bibliografía, para un tanque agitado, si se grafica el Ln de la concentración vs tiempo, se debe obtener una línea recta (figura 8.14) cuya pendiente cambiada de signo e invertida corresponde al tiempo de residencia real del reactor.

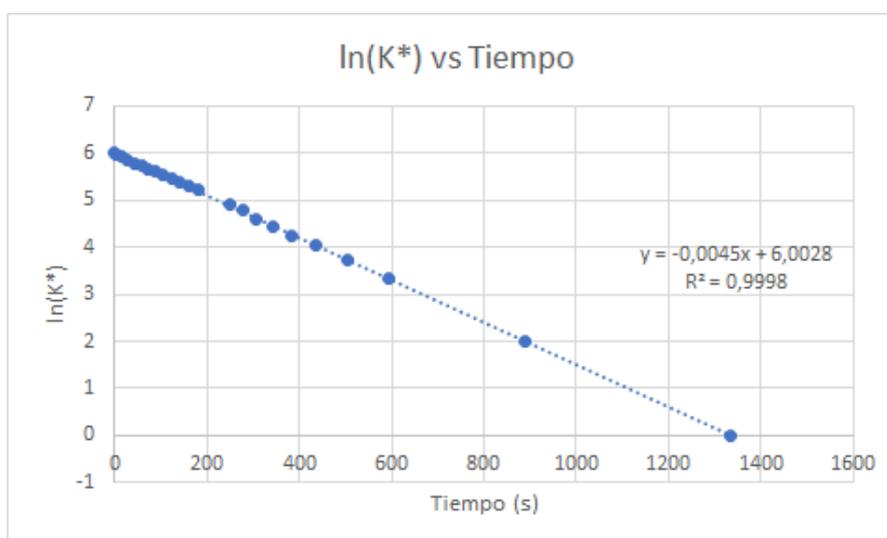


Figura 8.14: ln(k\*) vs tiempo

Obteniendo así un tiempo de residencia real de 222.2 segundos.

La forma de la curva ya es indicio del comportamiento del reactor. En este caso el reactor puede poseer un volumen muerto o bien contener un by-pass. Si se asume lo primero, y conociendo la función de transferencia de un reactor tanque agitado que es de primer orden, se puede fácilmente llegar a que la respuesta a una respuesta impulso vendría dada por:

$$J(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\alpha \cdot \tau}}$$

Donde “ $\alpha$ ” representa la fracción de volumen de reactor que es volumen activo del reactor. A partir de los datos experimentales, y trabajando con ellos como se ha explicado al comienzo de este apartado, se ha podido obtener la curva de  $J(t)$  experimental. Luego el parámetro “ $\alpha$ ” se ha ajustado a partir de la minimización cuadrática del error.

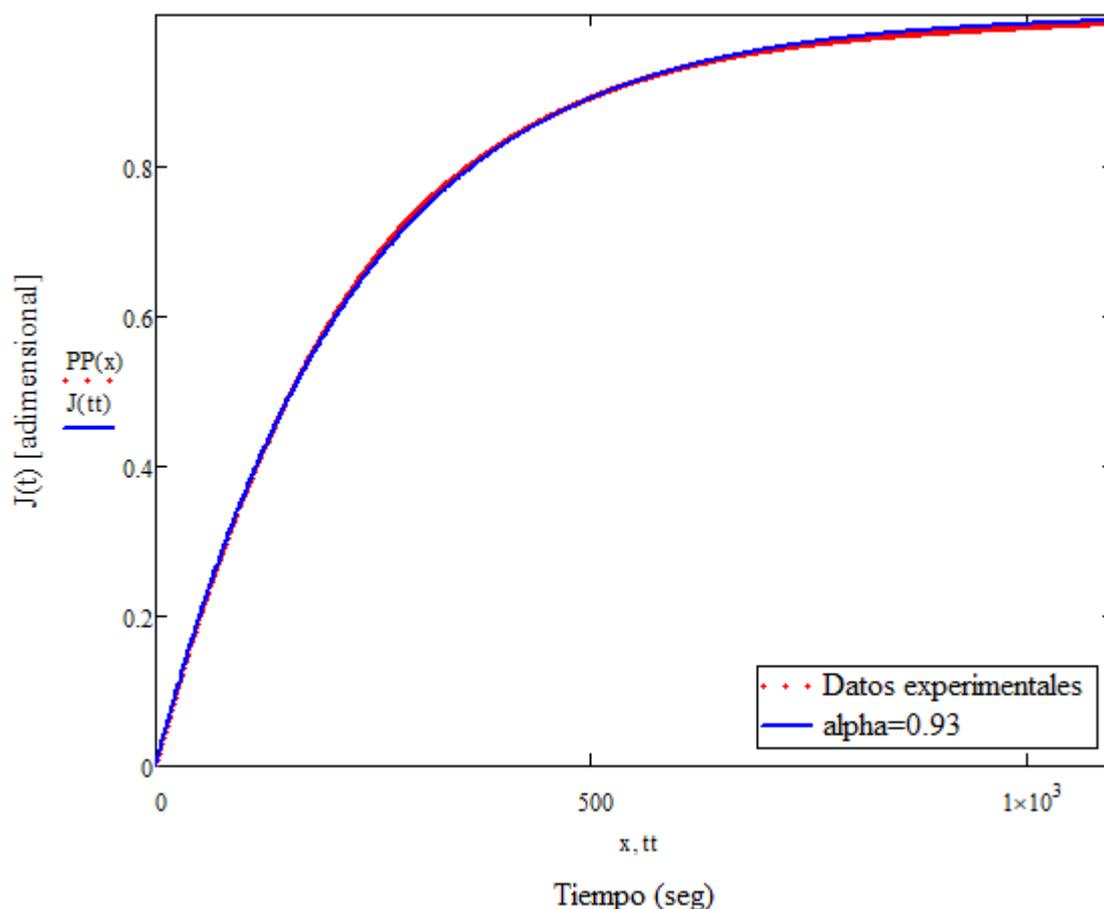


Figura 8.15: Datos experimentales vs modelo propuesto

Obteniendo así que nuestro reactor para un caudal de 0.126 L/s (tomado con probeta y cronómetro) y 23°C posee un volumen muerto del 7% respecto al volumen total del reactor.

## Conclusión General

A lo largo de estos 8 capítulos se ha realizado una descripción detallada junto con los cálculos preliminares para el diseño de una planta productora de ácidos grasos fraccionados a partir de sebo vacuno. Este proyecto se encuentra enmarcado dentro de las líneas de la economía circular, ya que tomando un desecho como lo es la grasa vacuna, es posible transformarla en productos de alto valor agregado.

El proyecto no solo resulta atractivo desde el punto de vista medioambiental, sino también desde el económico, presentando (preliminarmente) una buena tasa de interés de retorno y tiempo de repago.

Fue posible además analizar un aspecto de la planta que es de sumo interés en la ingeniería química, como lo es la integridad mecánica de los equipos; pero que lamentablemente no es profundizada a lo largo de la carrera. En este sentido, se han logrado establecer los criterios y recomendaciones necesarias, bajo normas API, sobre los tiempos de inspección y las inspecciones basadas en riesgo (RBI).

Finalmente, desde una perspectiva práctica, fue posible la construcción de un reactor a escala piloto, pudiendo llevar a cabo la reacción prevista en nuestro proyecto; verificando de esta manera su realización.

# BIBLIOGRAFÍA

Britannica

Britannica

MICROPEDIA  
Ready  
Reference

MICROPEDIA  
Ready  
Reference

1

2

ENCICLOPEDIA  
BRITANNICA

ENCICLOPEDIA  
BRITANNICA



WISE  
2000

TEXT INDEX  
ATLAS

## CAPÍTULO 1

[1.1] Gudewort Ariane, Atilio Savino, (2016), *El valor de los residuos*, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Mar del Plata, Argentina.

[1.2] Martin Alm, AOCS Lipid Library, *Animal Fat*. Disponible en: <https://lipidlibrary.aocs.org/edible-oil-processing/animal-fats>

[1.3] Nuria Bolaños V., Giselle Lutz C., Carlos H, Herrera R., *Química de Alimentos: Manual de laboratorio*. Disponible en: <https://books.google.com.ar/books?id=8VpJ8foyDiIC&pg=PA28&dq=indice+de+acidez&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwj8INb8r6foAhXNHbkGHVquDmwQ6AEIKDAA#v=onepage&q=indice%20de%20acidez&f=false>

[1.4] Heena Sharma, Giriprasad R and Meena Goswami, (2013), *Animal fat-Processing and Its Quality Control*, Division of Livestock Products Technology, Indian Veterinary Research Institute, Bareilly, UP, India.

[1.5] Beroe, *Animal Fat Market Trends*. Disponible en: <https://www.beroeinc.com/category-intelligence/animal-fat-market/>

[1.6] *World Tallow - Market Analysis, Forecast, Size, Trends and Insights*. Disponible en : <https://www.indexbox.io/blog/global-tallow-market-overview/>

[1.7] Instituto de Promoción de la carne vacuna Argentina (IPCVA)  
<http://www.ipcva.com.ar/vertext.php?id=2087>

[1.8] Forbes Digital ,(2020), *El millonario negocio de los desperdicios de la carne*. Disponible en: <https://www.forbesargentina.com/el-millonario-negocio-de-los-desperdicios-de-la-carne/>

[1.9] Infoveloz,(2013), *La “mafia” de la grasa: el negocio de los desperdicios que mueve millones de pesos*. Disponible en: [https://www.infoveloz.com/post/la-mafia-de-la-grasa-el-negocio-de-los-desperdicios-que-mueve-millones-de-pesos\\_116814](https://www.infoveloz.com/post/la-mafia-de-la-grasa-el-negocio-de-los-desperdicios-que-mueve-millones-de-pesos_116814)

[1.10] Evelyn P. Aramayo C., Branco C.r Correa P.,(2020), *Revisión Bibliográfica del Proceso de elaboración de jabones en barra a base de Sebo Bovino*, Facultad de Ingeniería y Computación, Universidad Católica San Pablo, Arequipa.

[1.11] Mateos S.L, (2020) Disponible en: <https://mateossl.es/>

[1.12] EMR, (2020), “*Global Oleochemicals Market Report and Forecast 2020-2025*”, disponible en [https://www.marketwatch.com/press-release/global-oleochemicals-market-at-a-cagr-of-45-over-the-forecast-period-of-2020-2025-2020-02-10?mod=mw\\_quote\\_news](https://www.marketwatch.com/press-release/global-oleochemicals-market-at-a-cagr-of-45-over-the-forecast-period-of-2020-2025-2020-02-10?mod=mw_quote_news)

[1.13] LMC International, (2017), *The World Oleochemical Industry*, disponible en [https://www.klkoleo.com/sites/default/files/OS20-The%20Profitability%20of%20the%20World%20Oleochemical%20Industry%20\(PPT\).pdf](https://www.klkoleo.com/sites/default/files/OS20-The%20Profitability%20of%20the%20World%20Oleochemical%20Industry%20(PPT).pdf)

[1.14] Market Reports World, (2019), *Global “Palmitic Acid Market” 2019 Industry Research Report*, disponible en: <https://www.marketwatch.com/press-release/palmitic-acid-market-2019---industry-size-growth-factors-top-leaders-development-strategy-future-trends-historical-analysis-competitive-landscape-and-regional-forecast-2024-2019-07-18>

[1.15] GrandviewResearch, (2016), “*Stearic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Personal Care, Soaps & Detergents, Intermediates, Rubber Processing, Textile, Lubricants), By Region, And Segment Forecasts, 2015 - 2022*”, disponible en: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/stearic-acid-market>

[1.16] Future Market Insights, (2017), “*Oleic Acid Market: Global Industry Analysis 2012 – 2016 and Opportunity Assessment; 2017 – 2027*”, disponible en: <https://www.futuremarketinsights.com/reports/oleic-acid-market>

[1.17] INDEC, (2020), “*Sistema de consulta de comercio exterior*”, disponible en: [https://comex.indec.gob.ar/search?\\_ga=2.228527387.72466920.1585257701-1339619042.1584399508](https://comex.indec.gob.ar/search?_ga=2.228527387.72466920.1585257701-1339619042.1584399508)

[1.18] Oleoline, (2019), “*Oleochemicals market’s prices*”, disponible en: <https://www.oleoline.com/products/Oleochemical-Market-Report-4.html>

[1.19] Alibaba, (2020), “*Stearic Acid*”, disponible en: [https://www.alibaba.com/product-detail/Stearic-Acid\\_50038838072.html](https://www.alibaba.com/product-detail/Stearic-Acid_50038838072.html)

[1.20] Cristian Alejandro Ferretti, (2010), “*Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos*”, Instituto de investigación en catálisis y petroquímica , Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

[1.21] Rotsztein de Cymeryng Fanny, (1961), “*Composición de mezclas de glicéridos ricas en monoglicéridos :Influencia de las condiciones operatorias de obtención, ensayos de acetilación*”, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

[1.22] Aditivos Alimentarios,(2020), Monoglicéridos. Disponible en

<https://www.aditivos-alimentarios.com/2016/01/E471.html>

[1.23] Grand view research, (2020), Monoglyceride Market. Disponible en

<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/food-emulsifiers-market>

[1.24] L. Chen, (2015), “*Emulsifiers as food texture modifiers*”, Guangdong University of Technology, Guangzhou, China.

[1.25] Carlos Gómez Herrera, (2009), “*Importancia actual de la oleoquímica en el sector industrial de tensioactivos*”, Instituto de la Grasa (CSIC), Sevilla , España.

[1.26] Maged Younes, Peter Aggett, Fernando Aguilar, Riccardo Crebelli, Birgit Dusemund, Metka Filipic, Maria Jose Frutos, Pierre Galtier, David Gott, Ursula Gundert-Remy, Gunter Georg Kuhnle, Jean-Charles Leblanc, Inger Therese Lillegaard, Peter Moldeus, Alicja Mortensen, Agneta Oskarsson, Ivan Stankovic, Ine Waalkens-Berendsen, Rudolf Antonius Woutersen, Matthew Wright, Polly Boon, Dimitrios Chrysafidis, Rainer G€urtler, Pasquale Mosesso, Paul Tobback, Ana Maria Rincon, Zsuzsanna Horvath and Claude Lambre, (2017) ,”*Re-evaluation of mono- and di-glycerides of fatty acids (E 471) as food additives*”, European Food Safety Authority, Parma, Italia.

[1.27] Indec, (2020), Exportaciones e Importaciones Argentinas. Disponible en

<https://comex.indec.gov.ar/search/exports/2020/Y/15021011,34029029/>

[1.28] Zarli Antonio, (2019), “*Oleochemicals: All time players of green chemistry*”, Nextchem S.R.L, L´a Aquila, Italia.

[1.29] Astri Nur Istyami, Tatang Hernas Soerawidjaja, and Tirta Prakoso, (2018),”*Mass Balances and Thermodynamics Study of Thermal Triglyceride Hydrolysis*” Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Bandung, Indonesia.

[1.30] Montañez Astudillo Andrés, Narváez Rincon Paulo César, Rincon Miranda Sandra Milena, García Nuñez Jesus Alberto, (2018) “*Tecnologías para la obtención de oleoquímicos provenientes del aceite de palmiste*”, CENIPALMA, Bogotá D.C, Colombia.

[1.31] Díaz Chenard Gisel, Tapanes Neyda de la C. Om, Câmara Leôncio Diógenes T., Aranda Donato A.G., (2013), “*Glycerol conversion in the experimental study of catalytic hydrolysis of triglycerides for fatty acids production using Ni or Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub>*”, Elsevier Journal, Río de Janeiro, Brasil.

[1.32] ANMAT, “Código Alimentario Argentino, capítulo XVIII, Aditivos Alimenticios”, disponible

en: [https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/capitulo\\_xviii\\_aditivosactualiz\\_2020-01.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/capitulo_xviii_aditivosactualiz_2020-01.pdf)

[1.33]G.Castellar, E.R.Angulo, B.M.Cardozo, “Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts”, Prospect, Vol 12, N° 2, 90-104, 2014.

[1.34] H.T. Khor, N.H. Tan y C.L. Chua, (1985), “*Lipase-Catalyzed Hydrolysis of Palm Oil*”, Department of Biochemistry, University of Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia.

[1.35] Patricia Bogalhos Lucente Fregolente, Gláucia Maria F. Pinto, Maria Regina Wolf-Maciel , Rubens Maciel Filho, (2009), “*Monoglyceride and Diglyceride Production Through Lipase-Catalyzed Glycerolysis and Molecular Distillation*”, Separation Process Development Laboratory, Chemical Engineering School, State University of Campinas, 13081 970 Campinas, São Paulo, Brazil.

[1.36] Inger Elfman-Börjesson and Magnus Härröd, (1999), “*Synthesis of Monoglycerides by Glycerolysis of Rapeseed Oil Using Immobilized Lipase*”, Department of Food Science, Chalmers University of Technology, SE-402 29 Göteborg, Sweden.

[1.37] Servicio Nacional de Sanidad Y Calidad Agroalimentaria (SENASA), *Normativa*. Disponible en :

<http://www.senasa.gob.ar/informacion/agricultura-familiar/normativa>

[1.38] ANMAT, (2020), “*FARMACOPEA Esteárico, Ácido*”, disponible en: [http://www.anmat.gov.ar/webanmat/fna/flip\\_pages/Farmacopea\\_Vol\\_II/files/assets/basic-html/page417.html](http://www.anmat.gov.ar/webanmat/fna/flip_pages/Farmacopea_Vol_II/files/assets/basic-html/page417.html)

[1.39] ANMAT, (2020), “*FARMACOPEA Oleico, Ácido*”, disponible en: [http://www.anmat.gov.ar/webanmat/fna/flip\\_pages/Farmacopea\\_Vol\\_II/files/assets/basic-html/page705.html](http://www.anmat.gov.ar/webanmat/fna/flip_pages/Farmacopea_Vol_II/files/assets/basic-html/page705.html)

[1.40] KLK Oleo, (2020), *Stearic Acid Cosmetic Grades*, disponible en: [http://transinternationaltrade.com/klkoleo/klk\\_oleo\\_palmera\\_palmosalt.htm](http://transinternationaltrade.com/klkoleo/klk_oleo_palmera_palmosalt.htm)

[1.41] Martelo Franco Ronal F., Moreno Visbal Ricardo J., (1999), “*DISEÑO DE UNA PLANTA PROCESADORA DE MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACIÓN DE ALIMENTOS CONCENTRADOS*”, Facultad de Ingeniería Industrial, Cartagena de Indias, Colombia.

[1.42] Red Parques, Parques en la Republica Argentina, (2020). Disponible en

[http://www.redparques.com.ar/parques-industriales/#parques\\_mapa](http://www.redparques.com.ar/parques-industriales/#parques_mapa)

[1.43] Guía Clarin, Principales Frigoríficos del País, (2020). Disponible en

<http://guia.clarin.com/frigorificos>

[1.44] Edmar Licona Pezo, John Irwing Zegarra Casihuamán, (2018), “ESTUDIO DE PREFACTIBILIDAD PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE UNA PLANTA INDUSTRIAL DE JABÓN A BASE DE SEBO DE GANADO VACUNO EN LA PROVINCIA DEL CUSCO 2018”, Universidad Andina del Cusco, Cusco, Peru.

[1.45] Mervat A. Soliman and N.A. Younes, (1985), “*Adulterated Butterfat: Fatty Acid Composition of Triglycerides and 2-Monoglycerides*”, JAOCS, Vol. 63, no. 2.

[1.46] Wilmar Oleochemicals, “Tallow based oleic acid”, disponible en: <https://www.wilmar-international.com/oleochemicals/products/industrial-chemistry/detail/tallow-based-oleic-acid>

[1.47] MSD Global Oleo FZC, “Oleochemicals”, disponible en: [https://msdoleofzc.com/images/msd\\_global\\_fzc\\_brochure\\_oleo\\_chemicals.pdf](https://msdoleofzc.com/images/msd_global_fzc_brochure_oleo_chemicals.pdf)

[1.48] Wilmar Oleochemicals, “Palmitic acid 95%”, disponible en: <https://www.wilmar-international.com/oleochemicals/products/home-care/detail/palmitic-acid-95>

## CAPÍTULO 2

[2.1] S/A. “Chemical Thermodynamics”, disponible en: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_Chemistry\\_-\\_The\\_Central\\_Science\\_\(Brown\\_et\\_al.\)/19%3A\\_Chemical\\_Thermodynamics](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/19%3A_Chemical_Thermodynamics).

[2.2] Wang, Wei Cheng, (2011), “*Development of a Small Scale Continuous Hydrolysis Process for Drop In Biofuel Production.*”, North Carolina University, Raleigh, North Carolina, United States.

[2.3] Astri N, Tatang H.S., Tirta P. (2018), “*Mass Balances and Thermodynamics Study of Thermal Triglyceride Hydrolysis*”, MATEC web of conferences, 156, 05013.

[2.4] Kanokwan N, Lotero E, Suwannakaru K, Goodwin Jr, J. G., Prasertthdam P., (2009), Hydrolysis of Triglycerides Using Solid Acid Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res, 48.

[2.5] Jaimes M. D. I., Romero P. C. A, Narváez R. Paulo C., Principales tecnologías para la elaboración de oleoquímicos a partir de los aceites de palma y de palmiste, 2003, PALMAS, 24, 4.

[2.6] Qinli Liua, Maojian Wanga, Zhao Jianga, Guidong Yanga, Jinjia Weia, Tao Fanga, (2018), “*Bottlenecks identification and intensification for transesterification of surplus glycerol and triacylglycerols: Thermodynamics, mechanism and kinetics analysis*”, Xi’an Jiaotong University, School of Chemical Engineering and Technology, Xi’an, Shaanxi, China.

[2.7] Jeffreys, G.V.; Jenson, V.G.; Miles, F.R. “*The Analysis of a Continuous Fat-Hydrolysing*” Column. Trans. Inst. Chem. Eng. 1961, 39, 389–396.

[2.8] Rifai, M.; Nashaie, S.; Kafafi, A. “*Analysis of a Countercurrent Tallow-Splitting Column*”. Trans. Inst. Chem. Eng. 1977, 55, 59–63. (Nota: este trabajo fue buscado pero no se encontró. Se sabe de su existencia y parte de su contenido por afirmaciones hechas en el trabajo de Mark N. J., Hector F-H, Alexandr Z., Bent S. y Gürkan S (2019), “*Splitting Triglycerides with a Counter-Current Liquid–Liquid Spray Column: Modeling, Global Sensitivity Analysis, Parameter Estimation and Optimization*”, Processes, 7, 881)

[2.9] Zarli, Antonio, (2019), “Oleochemicals: all time players of green chemistry”, Nextchem S.r.l, L’Aquila, Italy.

[2.10] Avelino Corma, Sharifah Bee Abd Hamid, Sara Iborra, Alexandra Velty, (2005), “*Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides*”, Instituto de Tecnología Química, CSIC-Av de los Naranjos, Camino de Vera, Valencia, España.

[2.11] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, and J. Primo, (1998), “*Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts*”, Instituto de Tecnología Química, Avenida de los Naranjos, Valencia, España.

[2.12] Auguste Gueant, Lens Serge, (1977), “*METHOD FOR PREPARING FATTY ACIDS FROM THEIR CORRESPONDING SOAPS*”, UNITED STATES PATENTS: 4,018,805

[2.13] Martelo Franco Ronal F., Moreno Visbal Ricardo J., (1999), “*DISEÑO DE UNA PLANTA PROCESADORA DE MATERIAS PRIMAS PARA LA FABRICACIÓN DE ALIMENTOS CONCENTRADOS*”, Facultad de Ingeniería Industrial, Cartagena de Indias, Colombia.

[2.14] Evelyn P. Aramayo C., Branco C.r Correa P.,(2020), *Revisión Bibliográfica del Proceso de elaboración de jabones en barra a base de Sebo Bovino*, Facultad de Ingeniería y Computación, Universidad Católica San Pablo, Arequipa.

[2.15] Heena Sharma, Giriprasad R and Meena Goswami, (2013), *Animal fat-Processing and Its Quality Control*, Division of Livestock Products Technology, Indian Veterinary Research Institute, Bareilly, UP, India.

[2.16] Yogesh C. Sharma, Meena Yadav, Siddh N. U.,(2018) “*Latest advances in degumming feedstock oils for large-scale biodiesel production*”, Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd, DOI: 10.1002/bbb.1937.

[2.17] Ringers, H. J. R., Segers J. C.,(1977), “*Degumming process for triglyceride oils*”, United States Patents, N° 4,049,686.

[2.18] Ministerio de Agricultura, “*Cristalización fraccionada*”, disponible en: [www.alimentosargentinos.gob.ar](http://www.alimentosargentinos.gob.ar)

[2.19] González F. O. C., González M. M. P., Gancedo J. C. B., Suárez R. A., (1999), “*Estudio de la densidad y de la viscosidad de algunos ácidos grasos puros*” *Grasas y Aceites*, Vol 50, Fasc. 5, 359-368.

[2.20] Cardeño, Fernando, Gallego, Luis J, & Rios, Luis A. (2011). *Refinación de la Fase Glicerina del Biodiesel de Aceite de Palma empleando Ácidos Minerales*. *Información tecnológica*, 22(6), 15-24. disponible en: <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642011000600003>

[2.21] Feuge, R. O., & Gros, A. T. (1950). *Modification of vegetable oils. IX. Purification of technical monoglycerides*. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 27(4), 117–122. DOI:10.1007/bf02634379

[2.22] P.H Eaves, J.J Spadaro, V.O Cirino, E.L Patton, (1961) “*A Monoglyceride-Rich Tung Oil Product*” Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana, United States.

[2.23] Angosto Olmos Luis Ángel, (2011), “Organización, Planificación y Optimización de Paradas de Planta para Mantenimiento Programado. Ejemplo Práctico.” Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Colombia.

[2.24] Germán Cala Galtan, (2000), “La oleoquímica como alternativa para el desarrollo agroindustrial de la palma de aceite en Costa Rica”, Palmas, Costa Rica.

[2.25] Cesar Díaz Rangel, (2015), “Plan de Excelencia Industrial y estudio de los principales indicadores de desempeño en plantas de beneficio piloto en Colombia”, División de Validación y Transferencia de Tecnología para Planta de Beneficio, Colombia.

[2.26] PMM business school, disponible en: <http://pmm-bs.com/fases-criticas-paradas-planta/>

[2.27] Arbatotech, disponible en: <http://www.artabrotech.com/la-formula-oe-medir-la-eficiencia-una-planta-produccion/>

[2.28] United States Department of Agriculture,(1977), “Fats and Oils Statistics”, disponible en: <https://books.google.com.ar/books?id=p4dNGEmwRMwC&pg=PA127&lpg=PA127&dq=proc>



- [3.3] Namdev, P.D.; Patil, T. A.; Raghunathan, T. S.; Shankar H. S., (1988), "*Thermal Hydrolysis of Vegetable Oils and Fats. 3. An Analysis of Design Alternatives*", Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Bombay 400 076, India.
- [3.4] Jones, M.N.; Forero-Hernandez H.; Zubov, A.; Sarup, B.; Sin, G.; (2019), " Splitting Triglycerides with a Counter-Current Liquid–Liquid Spray Column: Modeling, Global Sensitivity Analysis, Parameter Estimation and Optimization.", Dinamarca.
- [3.5] Jeffreys, G.V.; Jenson, V.G.; Miles, F.R. "*The Analysis of a Continuous Fat-Hydrolysing*" Column. Trans. Inst. Chem. Eng. 1961, 39, 389–396.
- [3.6] Wang, Wei Cheng, (2011), "*Development of a Small Scale Continuous Hydrolysis Process for Drop In Biofuel Production.*", North Carolina University, Raleigh, North Carolina, United States.
- [3.7] Guerrero M.P; Toselli L.A.; Valderrama J.O., (2008) "*Correlación de Propiedades de Aceites Vegetales y Sebo Vacuno Usando Aproximantes de Padé*", Chile.
- [3.8] Astri N, Tatang H.S., Tirta P. (2018), "*Mass Balances and Thermodynamics Study of Thermal Triglyceride Hydrolysis*", MATEC web of conferences, 156, 05013.
- [3.9] Kirk Othmer, 2012, "*Chemical Technology of Cosmetics*", John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey
- [3.10] International Process Plants, "*Fatty acids plant*", disponible en <http://www.ippe.com/plants/600497/fattyacid.pdf>
- [3.11] Sovilj Milan N., Nikolovski Branislava G., Spasojević Momčilo D., "*HYDRODYNAMICS IN SPRAY AND PACKED LIQUID-LIQUID EXTRACTION COLUMNS: A REVIEW*", 2019, Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol. 38, No. 2, pp. 267–282
- [3.12] J.-F. Hoffmann, G. Vaitilingom, J.-F. Henry, M. Chirtoc, R. Olives, V. Goetz, X. Py, "*Temperature dependence of thermophysical and rheological properties of seven vegetable oils in view of their use as heat transfer fluids in concentrated solar plants*", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol 178 2018, p. 129–138
- [3.13] Kongsac Claudia Irina, Barbulescu Alina, 2011, "*Liquid-Liquid Extraction with and without a Chemical*", University of Warwick, Coventry, United Kingdom

- [3.14] D'Errico Gerardino, Ortona Ornella, Capuano Fabio, Vitagliano Vincenzo, 2004, "*Diffusion Coefficients for the Binary System Glycerol + Water at 25°C. A Velocity Correlation Study*", Journal of Chemical Engineering, Vol 49, p. 1665-1670
- [3.15] Treybal Robert E., 1980, "*Operaciones de transferencia de masa*", McGraw Hill, México
- [3.16] Van Os Nico M., 1997, "*Non ionic Surfactants: Organic Chemistry*", Marcel Dekker, Inc, United States of America.
- [3.17] S. Glisic, D. Skala, "*The prediction of critical parameters for triolein, diolein, monoolein and methyl esters*", Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva, Belgrade, Serbia.
- [3.18] D. H. Rihani and L.K. Doraiswamy, "*Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions*", National Chemical Laboratory, Poona, India.
- [3.19] Y. A. Cengel, A. J. Ghajar, (2011), "*Transferencia de calor y masa*", México, Editorial: McGraw Hills.
- [3.20] American Society of Mechanical Engineers. Boiler and Pressure Vessel Committee. ASME Boiler and Pressure Vessel Code. 2015.
- [3.21] Aislante termico: <https://www.nichias.co.jp/products/download/PDF/E40.PDF>
- [3.22] MBernadini, Oleochemical, disponible en <https://www.cmbernardini.com/technology/oleochemical/>
- [3.23] Moresco L.L, Marschall E., 1980, "*Liquid-Liquid Direct-Contact Heat Transfer in a Spray Column*", Transactions of the ASME, Vol. 2
- [3.24] Avelino Corma, Sharifah Bee Abd Hamid, Sara Iborra, Alexandra Velty, (2005), "*Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides*", Instituto de Tecnología Química, CSIC-Av de los Naranjos, Camino de Vera, Valencia, España.
- [3.25] M. S. A. Serafini, G. M. Tonetto, (2019), "*Catalytic Synthesis of Monoglycerides by Glycerolysis of Triglycerides*", Department of Chemical Engineering, Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

[3.26] D. M. Reinoso, Daniel E. Damiani, Gabriela M. Tonnetto, (2013) "*Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters*", Planta Piloto de Ingeniería Química PLAPIQUI (UNS – CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

[3.27] Dijkstra Albert J., Gunstone Frank D., Harwood John L., 2007, "*The Lipid Handbook*", Taylor & Francis Group

[3.28] Foust AS, Wenzel LA, Clump CW, Maus L, Bryce Andersen L., "*Principles Of Unit Operations*", 2Nd Ed. John Wiley & Sons; 2008

[3.29] McCabe WL, Smith JC, Harriott P., "*Operaciones unitarias en ingeniería química*" 2002.

[3.30] Dossin Tanguy F., Reyniers Marie-Francoise, Berger Rob J., Marin Guy B., 2006, "*Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production*", Applied Catalysis B: Environmental, Vol 67, p. 136–148

[3.31] McPhee Archie D., Brown Norman L., 1974, "*Power Consumption in Solid-Liquid Slurries*", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Vol. 10.

[3.32] P. A. Ramachandran and R. V. Chaudhari, "*Three-phase catalytic reactors*", Gordon and Breach Science Publishers, (1983)

[3.33] Chilton, T. H., Drew, T. B., & Jebens, R. H. (1944). "*Heat Transfer Coefficients in Agitated Vessels*". Industrial & Engineering Chemistry, Vol 36(6), p. 510–516.

[3.34] Cao, Eduardo; (1983), "*Intercambiadores de calor*", Buenos Aires, Argentina.

[3.35] Oliveira Amanda C., Moura Luiz F., Cardoso Dilson, (2011), "*Method of contribution of groups to estimate thermodynamic properties of components of biodiesel formation in liquid phase*", Elsevier, Fluid Phase Equilibria, Vol. 317, p. 59-64.

## CAPÍTULO 4

[4.1] A. Zarli, (2019), "*Oleochemicals: all time players of green chemistry*", Nextchem S.r.l, L'Aquila, Italy.

[4.2] H.Stage, (1984), *"Fatty acid fractionation by column Distillation: Purity, Energy Consumption and Operating Conditions"*, ATT-Verfahrenstechnik GmbH, Ludgeri Strasse 9, 4400 Munster, West Germany.

[4.3] A. Montoya, (2012), *"Diseño de una columna de destilación para recuperación de una sustancia termosensible"*, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso ,Chile.

[4.4] Treybal Robert E., 1980, *"Operaciones de transferencia de masa"*, McGraw Hill, México

[4.5] Sulzer, (2006), *"Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation"*, Sulzer Chemtech.

[4.6] E. Brunazzi, A. Paglianti, L. Spiegel, F. Tolini, (2001), *" Hydrodynamics of gas-liquid column equipped with mellapak plus packing"*, Laboratory of process equipment, Department of chemical engineering, University of Pisa, Pisa, Italy.

[4.7] S. M. Walas, (1990), *"Chemical Process Equipment: Selection and Design"*, Howard Brenner, MIT, United States.

[4.8] Haraldsson G.,(1984), *Separation of Saturated/Unsaturated Fatty Acids*,Tumba, Sweden.

[4.9] Razam Ab Latip , Yee-Ying Lee , Teck-Kim Tang , Eng-Tong Phuah , Choon-Min Lee , Chin-Ping Tan and Oi-Ming Lai<sup>2</sup>, (2013), *"Palm-based diacylglycerol fat dry fractionation: effect of crystallisation temperature, cooling rate and agitation speed on physical and chemical properties of fractions"* , Department of Food Technology, Faculty of Food Science and Technology, Universiti Putra Malaysia, Serdang, Selangor, Malaysia.

[4.10] AOCS Lipids Library, disponible en: <https://lipidlibrary.aocs.org/edible-oil-processing/dry-fractionation>

[4.11] Stein Werner, (1967), *"The Hydrophilization Process for the Separation of Fatty Materials"*, The Journal of the American oil Chemists Society, Vol 45, p. 471-474.

[4.12] Eckert K. A, Dasgupta S., Selge B., Ay P., (2016), "Liquid solid phase behavior of ternary fatty acid systems of palmitic, stearic, oleic and linoleic acid", Conference: 8th Workshop on

Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, abiosus e.V. Conferences

[4.13] Takuji Yamamoto, Takuto Fujikawa, Nobuyoshi Okamoto , Kazuhiro Itoh , Kouji Maeda , Keisuke Fukui, and Hidetoshi Kuramochi, (2016), “*Melt crystallization of binary mixture of fatty acids as model biofuel*”, Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Shosha 2167, Himeji 671-2280, Japan.

[4.14] Maria Aliciane Fontenele Domingues, Ana Paula Badan Ribeiro, Theo Guenter Kieckbusch, Luiz Antonio Gioielli, Renato Grimaldi, Lisandro Pavie Cardoso and Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, (2015), “*Advances in Lipids Crystallization Technology*”, School of Food Engineering, University of Campinas, Campinas, Brazil.

[4.15] D. M. Reinoso, Daniel E. Damiani, Gabriela M. Tonnetto, (2013) “*Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters*”, Planta Piloto de Ingeniería Química PLAPIQUI (UNS – CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

[4.16] Rolf Brockmann Lutz, Jeromin Wilhelm, Johannsbauer Helmut, Meyer Otto, Michel Jürgen Plachenka, (1983), “*Glycerol Distillation process*”, United States Patent.

[4.17] KOCH-GLITSCH, (2015), “*Metal Random Packing*”, Koch-Glitsch corporate offices.

[4.18] H. Silla, (2003), “*Chemical Process Engineering: Design and Economics*”. Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey, U.S.A.

[4.19] Aguilar Rivera N., Gamboa C. R.; (Enero/Julio 2006), *Aspectos Teóricos y Aplicaciones de la Operación Unitaria de Cristalización*, Ingeniería, (16), p 123-133.

[4.20] Razali T., Muhammad A., Hamdani U, (2019), *Thermal Properties of Beef Tallow/Coconut Oil Bio PCM Using T-History Method for Wall Building Applications*, European Journal of Engineering Research and Science Vol. 4, No. 11, p. 38-40.

[4.21] Cardeño, Fernando, Gallego, Luis J, & Rios, Luis A. (2011). *Refinación de la Fase Glicerina del Biodiesel de Aceite de Palma empleando Ácidos Minerales*. Información tecnológica, 22(6), 15-24. disponible en: <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642011000600003>

[4.22] Feuge, R. O., & Gros, A. T. (1950). *Modification of vegetable oils. IX. Purification of technical monoglycerides. Journal of the American Oil Chemists Society*, 27(4), 117–122.

DOI:10.1007/bf02634379

[4.23] P.H Eaves, J.J Spadaro, V.O Cirino, E.L Patton, (1961) “A Monoglyceride-Rich Tung Oil Product” Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana, United States.

[4.24] Código alimentario Argentino, disponible en:

<https://www.argentina.gob.ar/anmat/codigoalimentario>

## CAPÍTULO 5

[5.1] E.Cao, (1983), “ *Intercambiadores de calor*”, Nueva librería, Buenos Aires, Argentina.

[5.2] J.C. Molinas, (2005), “Análisis ambiental urbano”, Universidad de Flores, Buenos Aires, Argentina.

[5.3] Weather spark , disponible en:

<https://es.weatherspark.com/y/28971/Clima-promedio-en-Lan%C3%BAs-Argentina-durante-todo-el-a%C3%B1o>

[5.4] Ente Regulador de Energía Eléctrica, Disponible en :

<https://es.weatherspark.com/y/28971/Clima-promedio-en-Lan%C3%BAs-Argentina-durante-todo-el-a%C3%B1o>

[5.5] Agua y saneamientos Argentinos, Disponibles en

<https://www.aysa.com.ar/>

[5.6] Catálogo GOHL, disponible en:

[https://steelsoft.rs/pdf/CoolingTower\\_DT\\_GB.pdf](https://steelsoft.rs/pdf/CoolingTower_DT_GB.pdf)

[5.7] Empresa VMC, disponible en:

<https://www.vmc.com.ar/novedades/sistemas-generalidades-disenos-basicos/>

[5.8] El Colector solar, “ *Tabla de propiedades del etilenglicol*”.

[5.9] J.P.Abraham, (2011), “*Internal-flow Nusselt numbers for the low-Reynolds-number end of the laminar-to-turbulent transition regime*”, Laboratory for Heat Transfer and Fluid Flow Practice, School of Engineering, University of St. Thomas, St. Paul, USA

[5.10] Catálogo de la empresa Inter-Watt, disponible en:

<https://www.intarcon.com/pdfs/ES/intarwatt.pdf>

[5.11] S.M. Wallas, (1990), “*Chemical Process equipment*”, Howard Bernet, MIT, United States.

[5.12] Haarslev Processing Technology, 2020, Disponible En:

<https://es.haarslev.com/products/screw-conveyor/>

[5.13] Haarslev Processing Technology, 2020, Disponible en:

<https://es.haarslev.com/products/crusher/>

[5.14] Haarslev Processing Technology, 2020, Disponible en:

<https://es.haarslev.com/products/tallow-pump/>

[5.15] Haarslev Processing Technology, 2020, Disponible en:

<https://es.haarslev.com/products/continuous-cooker/>

[5.16] Haarslev Processing Technology, 2020, Disponible en:

<https://es.haarslev.com/products/rotating-strainer/>

[5.17] Haarslev Processing Technology, 2020, Disponible en

<https://es.haarslev.com/products/fat-screw-press-st/>

[5.18] Ringers, H. J. R., Segers J. C.,(1977), “*Degumming process for triglyceride oils*”, United States Patents, N° 4,049,686.

[5.19] List G.R, Avellaneda J.M, Mounts T.L, *Effect of Degumming Conditions on Removal and Quality of Soybean Lecithin*, Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 58 p. 892-898.

[5.20] Catálogo empresa DryCake, Disponible en: <https://www.johnbrooks.ca/wp-content/uploads/2014/06/DRYCAKE-CENTRIFUGE-BROCHURE-JB-R01.pdf>

[5.21] Catálogo empresa Star Pump Alliance, disponible en:

<https://www.starpumpalliance.com/piston-pumps/>

[5.22] Disponible en: [https://www.aysa.com.ar/media-](https://www.aysa.com.ar/media-library/que_hacemos/calidad_agua/10_Normas_de_Calidad_de_Agua.pdf)

[library/que\\_hacemos/calidad\\_agua/10 Normas de Calidad de Agua.pdf](https://www.aysa.com.ar/media-library/que_hacemos/calidad_agua/10_Normas_de_Calidad_de_Agua.pdf)

[5.23] Todo Calderas, *Control de calidad de agua*, disponible en:

<https://todocalderas.com.ar/articulos/control-de-calidad-del-agua>

[5.24] Energuia, *Tratamiento de agua en torres de refrigeración*, disponible en:

<https://es.slideshare.net/testgrupocomex/tratamientos-del-agua-en-torres-de-refrigeracin>

[5.25] Comisión Nacional para el Ahorro de Energía, *Eficiencia en calderas y combustión*,

disponible en: <https://es.slideshare.net/ernestopando/eficiencia-en-calderas-y-combustion>

[5.26] National Institute of Standards and technology, disponible en:

<https://webbook.nist.gov/chemistry/>

## CAPÍTULO 6

[6.1] McGraw-Hill education website, disponible en

<http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>

[6.2] Economic Research, Federal Reserve Bank of St. Louis Economic Data (FRED),

disponible en: <https://fred.stlouisfed.org/>

[6.3] Método de Guerchet, disponible en:

[http://www.biblioteca.udep.edu.pe/BibVirUDEP/tesis/pdf/1\\_47\\_185\\_13\\_327.pdf](http://www.biblioteca.udep.edu.pe/BibVirUDEP/tesis/pdf/1_47_185_13_327.pdf)

[6.4] MINISTERIO DE TRANSPORTE

<https://www.argentina.gob.ar/transporte/vial>

[6.5] Salario de operario de producción en Argentina, Neuvoo, disponible en:

<https://neuvoo.com.ar/salario/?job=Operario+De+Producci%C3%B3n>

[6.6] Cuadro tarifario a Octubre del 2020, Ente Nacional Regulador de Energía, disponible en:

<https://www.enre.gov.ar/web/Tarifasd.nsf/todoscuadros/147313FE0361E06B03258565006E0978?opendocument>

[6.7] Cuadro tarifario del agua actualizado a octubre del 2020, AYSA, disponible en:

<https://www.aysa.com.ar/usuarios/Conoce-tu-factura>

[6.8] Eficiencias en calderas y combustión, disponible en:

<https://es.slideshare.net/ernestopando/eficiencia-en-calderas-y-combustion>

[6.9] Cuadro tarifario a Noviembre del 2019, Metrogas, disponible en:

<https://www.metrogas.com.ar/Grandes-Clientes/Paginas/cuadros-tarifarios.aspx>

[6.10] Precio de las Big Bags, Bag Corp, disponible en: <https://bagcorp.com/products/super-sack-plus-99999-66?variant=29394837176384>

## CAPÍTULO 7

[7.1] J. V. Dobson, B. R. Chapman, 2013, “*Corrosion of Stainless Steels in Fatty Acid Media at Elevated Temperatures and Pressures*”, British Corrosion Journal, 19:3, 127-131

[7.2] API, 2016, *API 580: Risk Based Inspection, part 10*

[7.3] HSE, 2017, *Failure Rate and Event Data for use within Risk Assessments*, disponible en: <https://www.hse.gov.uk/landuseplanning/failure-rates.pdf>.

[7.4] D.Balos, A.Jovanovic, 2010, “*Equipment failure frequency for RBI analysis of NIS a.d. plants*”, Steinbeis Advanced risk technologies- R-TECH, Serbia.

[7.5] API, 2016, *API 579: Fitness For Service, part 3 and part 10*

[7.6] K.R. Shaki, P.S Tide, 2012, “*An Investigation on Tube Temperature Distribution in a Water Tube Boiler*”, School of Engineering, CUSAT, Cochin, India.}

[7.7] H.E.Emara-Shabak, M.A. Habib, I.Al-Zaharna, 2008, *Prediction of risers’ tubes temperature in water tube boilers*, *Applied Mathematical Modelling* 33 (2009) 1323–1336.

[7.8] INCO, 1963, *CORROSION RESISTANCE OF THE AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STAINLESS STEELS IN CHEMICAL ENVIRONMENTS*, disponible en:

[https://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr\\_Stainless-Steels-Corrosion-Info.pdf](https://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr_Stainless-Steels-Corrosion-Info.pdf)

## Bibliografía General

- API, 2016, API 510: In Service Inspection (Pressure Vessels)
- API, 2016, API 570: In Service Inspection (Pipes)
- API, 2016, API 580: Risk Based Inspection
- API, 2016, API 581: Risk Based Inspection
- API, 2016, API 579: Fitness For Service



**MARASCIO, ESTEBAN**

**PELLASIO, MAXIMILIANO**

**RODRÍGUEZ, LUCIANA**

*Vivir es enfrentar un problema tras otro. La forma en que lo encararas hace la diferencia*

*Benjamin Franklin*

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA**