

Sumario

SUMARIO	1
A. NORMA DE CALIDAD DEL BIODIESEL EN 14124	3
B. CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS PROCESOS DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL	4
B.1 Tratamientos en el proceso convencional	4
B.2 Aumento de velocidad en condiciones supercríticas	5
C. ACEITES	6
D. CATALIZADORES COMUNES PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL	7
E. REACCIONES SECUNDARIAS DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL	9
F. FICHAS DE SEGURIDAD DEL ETANOL Y METANOL	11
F.1 Etanol	11
F.2 Metanol	13
G. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES PRINCIPALES DE LAS EOS	15
H. ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON	17
I. PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIA	20
J. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE TRIGLICÉRIDOS (TAGS) Y DEL ACEITE DE GIRASOL	23
K. ESTUDIO TERMODINÁMICO PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES CRÍTICAS EXPERIMENTALMENTE	34
L. CATALIZADOR NAFION SAC-13	38
M. INSTALACIÓN DETALLADA DE LA PLANTA PILOTO	39
N. MÉTODOS DE ANÁLISIS	43
N.1 Cromatografía de gases para la determinación de esteres etílicos (FAEEs)	43
N.2 Cromatografía de gases para la determinación de glicéridos (MG, DG y TG)	43
O. NORMAS QUE RIGEN LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS	45
O.1 EN 14103	45
O.2 EN 14105	49

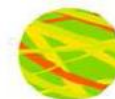


P. FICHA DE SEGURIDAD DE LA PIRIDINA	57
Q. REACTOR DE LECHO FIJO	59
R. CÁLCULO DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN Y VISCOSIDAD	61
R.1 Cálculo de los coeficientes de difusión.....	61
R.2 Cálculo de la viscosidad	62
S. ANÁLISIS CINÉTICOS	64
S.1 Perfiles de concentración.....	64
S.2 Códigos Matlab	65
T. ÍNDICE DE DOW	68
BIBLIOGRAFIA	70



A. Norma de calidad del biodiesel EN 14124

NORMA BIODIESEL EN 14214



BioDieselSpain.com

ENSAYO	UNIDADES	MIN	(LÍMITES)	MAX	NORMA DE ENSAYO
Contenido en éster	% (m/m)	96,5			prEN 14103
Densidad a 15°C	kg/m ³	860		900	EN ISO 3675
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,50		5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120			ISO 3679
Contenido en azufre	mg/kg			10,0	prEN20846
Residuo carbonoso	% (m/m)			0,30	EN ISO 10370
Número de Cetano		51,0			EN ISO 5165
Contenido en cenizas de sulfatos	% (m/m)			0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg			500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg			24	EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	Clasificación		Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la Oxidación	horas	6,0			prEN 14112
Valor ácido	mg KOH/g muestra			0,50	prEN 14104
Índice de yodo	g I/100g muestra			120	prEN 14111
Metiléster linoléico	% (m/m)			12,0	prEN 14103
Metiléster poliinsaturados	% (m/m)			1	
Contenido en metanol	% (m/m)			0,20	prEN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)			0,80	prEN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)			0,20	prEN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)			0,20	prEN 14105
Glicerina libre	% (m/m)			0,02	prEN 14105
Glicerina total	% (m/m)			0,25	prEN 14105
Metales grupo I (Na+K)	mg/kg			5,0	prEN 14108/14109
Metales grupo II (Ca+Mg)	mg/kg			5,0	prEN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg			10,0	prEN 14107
POFF	°C			Según época y país	EN 116

Figura A. 1 Valores que rige la norma de calidad.



B. Características de algunos procesos de obtención de biodiesel

B.1 Tratamientos en el proceso convencional

El proceso convencional para la producción de biodiesel es un proceso discontinuo y de catálisis básica. El aceite se suministra a la reacción de transesterificación en un reactor de tanque agitado, con presencia de metanol en exceso, un catalizador básico (normalmente NaOH o KOH) y a unas temperaturas entorno a 60-80°C. El exceso de metanol permite asegurar la solubilidad absoluta de los triglicéridos, guardar una baja viscosidad de la mezcla de reacción y al ser una reacción de equilibrio, este exceso favorecerá el desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos.

Previamente a la mezcla de los reactivos, el aceite ha de ser neutralizado por tratamientos con hidróxido de sodio acuoso para la eliminación de los ácidos grasos libres (estos suponen entre el 0,5% y 5% en los aceites vegetales, algo más en los aceites animales y puede ascender hasta un 30% en aceites de cocina usados).

Una vez se mezclan los reactivos, la reacción en el reactor se considerará terminada cuando la conversión alcance el 98,5%. En ese instante, el exceso de metanol se reutilizará para el próximo experimento y la mezcla restante se someterá a una separación de los esteres del glicerol, lo cual puede llevarse a cabo por decantación o centrifugación. Para mejorar la fase de separación se puede añadir agua.

La fase de aceite que contiene esteres grasos se neutraliza con ácido seguido de un lavado y de un secado. Para esta neutralización se usa frecuentemente ácido fosfórico, pudiéndose recuperar Na₃PO₄ o K₃PO₄ que pueden ser vendidos posteriormente como fertilizantes, mientras que el agua del lavado se devuelve a la separación de glicerol.

En la fase de separación además de la mezcla 50% glicerol-agua hay metanol, un poco de catalizador básico residual y jabones. Primero la recuperación del metanol se lleva a cabo por una destilación flash o por una película de evaporación; Luego, añadiendo ácido, los jabones son transformados a ácidos grasos libres que se separan del glicerol como una fase oleosa superior. Finalmente los ácidos grasos libres pueden ser recuperados y valorizados por esterificación mediante metanol y finalmente, el glicerol debería tener una pureza entorno al 85% y se vende a refinerías especiales. Una pureza



del 99,5-99,7% se puede lograr mediante destilación o un proceso de intercambio iónico

B.2 Aumento de velocidad en condiciones supercríticas

Una de las principales ventajas de trabajar en condiciones supercríticas es el aumento considerable de la velocidad de reacción. Esto se debe a que los lípidos son solubles en solventes orgánicos muy polares (éter, cloroformo, benceno, etc) o en fluidos supercríticos. Por tanto en condiciones supercríticas, el alcohol es soluble con el triglicérido y debido a esta elevada miscibilidad a nivel molecular de ambos, la mezcla alcohol-aceite se convierte en una sola fase homogénea. Dejan de existir obstáculos y por tanto la reacción se acelera.

La transferencia de masa entre este fluido (mezcla aceite-alcohol) y el catalizador también da problemas. El fluido ha de poder disolver entre los poros del catalizador para que tenga lugar la reacción y en condiciones ambientales no es fácil. Sin embargo, en condiciones supercríticas, este fluido mantiene su densidad, aumenta sustancialmente la difusividad y disminuye la viscosidad lo que permite la penetración e interacción con el catalizador.

En caso de que en condiciones supercríticas se añada un cosolvente como el CO₂, el número de ventajas aún será mayor. Por una parte conduce la mezcla a condiciones de presión y temperatura menos severas y a la vez mantiene o incluso aumenta la velocidad de reacción. En este caso, el CO₂ se disuelve al mismo tiempo que el aceite y el alcohol en la mezcla, formándose una fase homogénea donde las resistencias de transporte se eliminan, aumentando la cantidad de alcohol presente en la superficie del catalizador y aumentando la velocidad.



C. Aceites

Entre los aceites vegetales o grasas animales de los que proceden los triglicéridos utilizados para la obtención de biodiesel, cabe destacar el aceite de soja y el aceite de palma, nombrados en la memoria.

Otros como el aceite coconut y el aceite de palma kermel que tienen ácidos grasos con 12 o 14 carbonos como componentes principales, producen alquilester con bajos puntos de ebullición, por lo que suelen utilizarse como mezcla adiante para la producción de biodiesel.

En España, las materias primas más comunes utilizadas para la fabricación de biodiesel son los aceites de frituras usados y el aceite de girasol. También se están realizando pruebas con aceite de colza y con *Brassica carinata* [¹].

En algunos países asiáticos como India o China, es muy popular, el uso de aceites de semillas no comestibles para la producción de biodiesel (suelen criarse en áreas marginales de cultivo). En estos casos, no se ha de competir con la industria alimentaria para el uso de estos aceites, lo que supone una gran ventaja. Especialmente, *Jatropha curcas* L ha atraído una enorme atención en los últimos años en India, Indonesia y las Filipinas, y al no estar en competición con la industria alimentaria ni con las zonas tradicionales de agricultura, podría solucionar el problema entre la producción actual de aceite vegetal y la demanda existente para la producción de biodiesel.

Finalmente, otra materia prima interesante para la producción de biodiesel es el aceite producido a partir de las algas, las cuales pueden crecer en estanques abiertos o tuberías cerradas. Se estima que la productividad por área es mucho mayor que con las semillas oleaginosas y además no necesita de un terreno agrario ya que estas pueden crecer en cualquier lugar donde exista agua y luz del sol. Hoy en día, la producción de biodiesel a partir de algas no parece ser muy adecuada económicamente, pero sería necesario estudiarlo o investigarlo intensamente.



D. Catalizadores comunes para la obtención de biodiesel

Para este tipo de reacciones es indispensable la presencia de un catalizador. Estos pueden ser de muchos tipos:

- ácidos homogéneos (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, RSO₃)
- ácidos heterogéneos (Zeolitas, Resinas sulfónicas, SO₄/ZrO₂)
- bases heterogéneas (MgO, CaO, Na/NaOH/Al₂O₃)
- bases homogéneas (KOH, NaOH)
- enzimáticas (Lipasas; Candida, Penicillium, Pseudomonas).

Industrialmente, los más utilizados son las bases homogéneas ya que actúan más rápido y permiten operar en condiciones moderadas. No obstante para que estos operen bien, los glicéridos y alcoholes han de ser anhídridos (<0,06% v/v de H₂O) para evitar la reacción de saponificación y además los triglicéridos han de tener muy poca cantidad de ácidos grasos (<0,5% m/m) para evitar que se neutralicen con el catalizador y formen también jabones. Es por ello y por otra serie de inconvenientes nombrados en la memoria por lo que en los estudios presentes se está experimentando con otros tipos de catalizadores. Como posible solución se ha planteado el uso de catalizadores ácidos.

Así pues, se han empezado a utilizar catalizadores de carácter ácido como zeolitas, resinas de intercambio iónico, óxidos metálicos sulfatados, fibras de carbón sulfatadas, etc... aunque solo unos pocos de estos fueron adecuados para manejar moléculas complejas de cadena larga. Algún ejemplo de catalizadores útiles serían las resinas de intercambio iónico como el Nafion y Amberlyst, los cuales son capaces de lograr altas tasas de reacción a temperaturas moderadas entorno a 130°C, aunque su estabilidad química en operaciones largas también parece presentar problemas. Otros serían el zirconio sulfatado y los óxidos de tin, los cuales pueden ser usados a altas temperaturas (entre 140 y 180°C) y alcanzar altas tasas de reacción, aunque también pueden desactivarse por lixiviación de grupos de azufre si hay agua libre presente.

Finalmente, el tipo de catálisis que parece prometedora y que se está estudiando actualmente es la catálisis heterogénea ácida, aunque es difícil encontrar una catálisis



del todo efectiva. Se está estudiando de de mezclar directamente algunos óxidos metálicos sólidos como los de tin, magnesio o zinc, pero de momentos aún actúan con mecanismo homogéneo [2].



E. Reacciones secundarias del proceso de obtención de biodiesel

EL uso de catalizadores homogéneos básicos, fomenta que se lleven a cabo otras reacciones a parte de la transesterificación principal. Las reacciones secundarias que pueden darse son [3]:

Reacción de saponificación

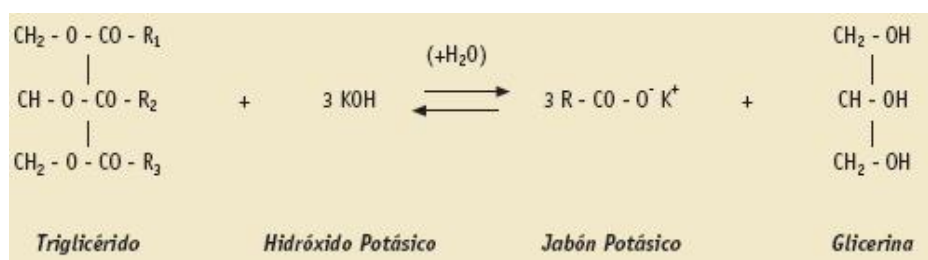


Figura E. 1 Reacción de saponificación que se da durante la obtención de biodiesel

La reacción de saponificación está favorecida cuando se utiliza el hidróxido de potasio o sódico ya que sus moléculas contienen los grupos OH responsables de esta reacción. Por tanto se ha de ir con cuidado con las condiciones de operación y la cantidad de catalizador utilizado para reducir al máximo estas reacciones secundarias.

En cualquier caso, además, se han de utilizar aceites y alcoholes anhídridos ya que el agua favorece la formación de jabones por saponificación. Es por ello que es necesario eliminar el agua previamente por evaporación.

Reacción de neutralización de ácidos libres

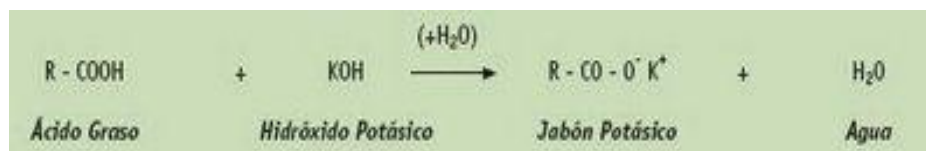


Figura E. 2 Reacción de neutralización de ácidos libres.

Los ácidos grasos presentes en el aceite vegetal pueden reaccionar con el catalizador básico en presencia de agua dando lugar a la reacción de neutralización de estos ácidos grasos produciendo nuevamente jabones.

Para eliminar estos ácidos grasos libres, es necesaria una reacción previa a la



transesterificación, la esterificación, reacción que transforma los ácidos grasos en éteres metílicos.

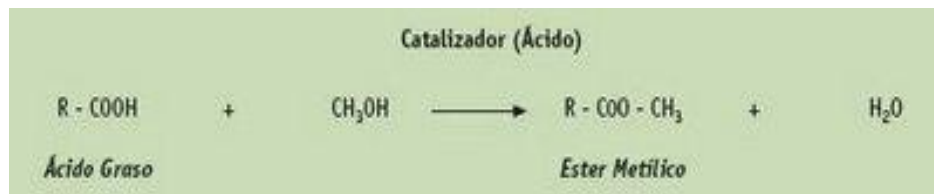


Figura E. 3 Reacción de esterificación de los ácidos grasos.









El hecho de que se lleven a cabo estas reacciones encarece la producción de biodiesel ya que para eliminar los jabones formados se han de realizar procesos de purificación.



F. Fichas de seguridad del etanol y metanol

F.1 Etanol

Fichas Internacionales de Seguridad Química

ETANOL (ANHIDRO)		ICSC: 0044 Octubre 2000	
Alcohol etílico			
CAS:	64-17-5	CH ₃ CH ₂ OH / C ₂ H ₅ O	
RTECS:	K06300000	Masa molecular: 46.1	
NU:	1170		
CE Índice Anexo I:	603-002-00-5		
CE / EINECS:	200-578-6		
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las flamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes fuertes.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN			
Inhalación	Tos. Dolor de cabeza. Fatiga. Somnolencia.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo.
Piel	Piel seca.	Guantes de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar con agua y jabón.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Quemazón.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Sensación de quemazón. Dolor de cabeza. Confusión. Vértigo. Pérdida del conocimiento.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. Proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos. Eliminar el residuo con agua abundante.		Clasificación UE Símbolo: F R: 11 S: (2)-7-16 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30S1170. Código NFPA: H 0; F 3; R 0;		A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes.	
<p>        </p> <p>Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2005</p>			

VEÁSE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO





Fichas Internacionales de Seguridad Química

ETANOL (ANHIDRO)		ICSC: 0044
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO: Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS: El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS: Reacciona lentamente con hipoclorito cálcico, óxido de plata y amoníaco originando peligro de incendio y explosión. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes tales como ácido nítrico, nitrato de plata, nitrato de mercurio o perclorato magnésico, originando peligro de incendio y explosión.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: 1000 ppm (como TWA), A4 (no clasificable como cancerígeno humano) (ACGIH 2004). MAK: 500 ppm; 960 mg/m³; Categoría de limitación de pico: II(2), Cancerígeno: categoría 5, Mutágeno: categoría 5, Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2004).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN: Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: La sustancia irita los ojos. La inhalación de altas concentraciones del vapor puede originar irritación de los ojos y del tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA: El líquido desengrasa la piel. La sustancia puede afectar al tracto respiratorio superior y al sistema nervioso central, dando lugar a irritación, dolor de cabeza, fatiga y falta de concentración. Ver Notas.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: 79°C Punto de fusión: -117°C Densidad relativa (agua = 1): 0,8 Solubilidad en agua: miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 5,8 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1,6</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1,03 Punto de inflamación: 13°C c.c. Temperatura de autoignición: 363°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 3,3-19 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0,32</p>	
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>El consumo de etanol durante el embarazo puede afectar al feto. La ingesta crónica de etanol puede causar cirrosis hepática. El punto de inflamación de la disolución acuosa al 50% es 24°C. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en abril de 2005: ver Límites de exposición.</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-ED: 1000 ppm; 1910 mg/m³</p> <p>Notas: Esta sustancia tiene prohibida total o parcialmente su comercialización y uso como fitosanitario y/o biocida.</p>		
Nota legal	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	
© IPCS, CE 2005		



F.2 Metanol

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANOL		ICSC: 0057	
		Abril 2000	
Alcohol metílico		Carbinol	
CAS:	67-56-1	CH ₂ O / CH ₃ OH	
RTECS:	PC1400000	Masa molecular: 32.0	
NU:	1230		
CE Índice Anexo I:	603-001-00-X		
CE / EINECS:	200-650-6		
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SINTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable. Ver Notas.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA EXPOSICIÓN DE ADOLESCENTES Y NIÑOS!	
Inhalación	Tos. Vértigo. Dolor de cabeza. Náuseas. Debilidad. Alteraciones de la vista.	Ventilación. Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
Piel	¡PUEDE ABSORBERSE! Piel seca. Enrojecimiento.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar con agua abundante o ducharse. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor abdominal. Jaqueo. Vómitos. Convulsiones. Pérdida del conocimiento (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Provocar el vómito (¡ÚNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!). Proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Ventilar. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables. Eliminar el residuo con agua abundante. Eliminar vapor con agua pulverizada. Traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.		No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: F, T R: 11-23/24/25-39/23/24/25; S: (1/2)-7-16-36/37-45 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 3 Riesgos Subsidiarios de las NU: 6.1; Grupo de Envasado NU: II	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-3081230. Código NFPA: H 1; F 3; R 0;		A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes, alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco.	
<p>  </p> <p>Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2000</p>			

VEÁSE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO



Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANOL		ICSC: 0057
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO: Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS: El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS: Reacciona violentamente con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: 200 ppm como TWA, 250 ppm como STEL; (piel); BEI establecido (ACGIH 2004). MAK: Riesgo para el embarazo: grupo (DFG 2004). LEP UE: 200 ppm; 266 mg/m³ como TWA (piel) como TWA (UE 2005).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN: Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: La sustancia irrita los ojos la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, dando lugar a pérdida del conocimiento. La exposición puede producir ceguera y muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar sistema nervioso central, dando lugar a dolores de cabeza persistentes y alteraciones de la visión.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: 65°C Punto de fusión: -98°C Densidad relativa (agua = 1): 0.79 Solubilidad en agua: miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 12.3 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.1</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.01 Punto de inflamación: 12°C c.c. Temperatura de autoignición: 464°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 5.5-44 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.83/-0.68</p>	
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
Arde con llama azulada. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2008: ver Límites de exposición.		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
Límites de exposición profesional (INSHT 2011):		
VLA-ED: 200 ppm; 266 mg/m ³		
Notas: vía dérmica.		
VLB: 15 mg/L en orina. Notas F, L.		
Nota legal	Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.	
© IPCS, CE 2000		



G. Características y propiedades principales de las EOS

Una de las EOS más simples que predice el estado de gases y líquidos es la ecuación del gas ideal, la cual es solo una extrapolación válida a presión baja o bajas densidades. Cuando las densidades son altas, las moléculas se encuentran relativamente cercanas entre si y comienzan a tener influencia las interacciones mutuas como la atracción, repulsión..., que hacen más complejo su comportamiento, de modo que esta ecuación simple deja de ser adecuada. Para resolver esta problema, existen otras EOS más precisas entre las que destacan las ecuaciones cúbicas, y de entre ellas las más utilizadas o destacadas serían La ecuación de Van der Waals, de Peng-Robinson, de Redlich-Kwong o la de Redlich-Kwong-Soave. Aún con todo ello, aun no se ha encontrado la ecuación de estado que prediga correctamente el comportamiento de todas las sustancias a cualquier condición.

La ecuación de Van der Waals se basa en una teoría elemental de las interacciones entre partículas, según la cual entre las moléculas existen dos fuerzas de interacción: fuerzas de atracción y fuerzas de repulsión, introduciendo así los parámetros a y b respectivamente. Pero esta teoría de interacciones es demasiado elemental y no funciona en las cercanías del punto crítico, ni en el estado líquido por lo que actualmente solo es útil en aplicaciones simples.

La ecuación de Redlich-Kwong es una modificación de la ecuación de Van der Waals, la cual afecta a los términos de atracción y repulsión. Esta ecuación describe mejor las propiedades de los gases reales que la anterior aunque tampoco es exacta. No obstante, Se puede utilizar para todos los gases en condiciones alejadas de las normales, para todas las presiones, es moderadamente eficaz en la predicción de propiedades de mezclas y no es válida para sustancias polares o asociadas.

La ecuación de S-R-K reemplaza el término de atracción a por una función dependiente de T y W (w es el factor acéntrico el cual mide la esfericidad de una molécula e indica a la vez como de no ideal es). Esta ecuación es más eficaz que la anterior en los cálculos de equilibrio líquido-vapor, es válida para todos los gases en las condiciones alejadas de las ambientes, para todas las presiones excepto la crítica y ha sido aplicada con éxito tanto a gases como líquidos.



La ecuación de Peng-Robinson constituye un intento de mejorar la calidad predictiva de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, especialmente en la exactitud de los cálculos de equilibrio líquido-vapor.

Por último, comentar que para el tratamiento y el cálculo de mezclas complejas, con simetrías, polares y/o con moléculas asociadas, existen algunos métodos que incorporan un segundo parámetro de interacción binaria para el término de repulsión b como por ejemplo la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Aspen de Mathias o la ecuación de Schartzentruber-Renon. Y por otra parte, si se trabaja con mezclas de componentes polares y apolares y con estrictas asimetrías energéticas, los parámetros de interacción binaria pasan a depender de la concentración como ocurre en la ecuación de PSRK. (Predictive Soave-Redlich-Kwong) [4].



H. Ecuación De Peng-Robinson

La ecuación de Peng Robinson propuesta en 1977, como se ha dicho anteriormente, constituye un intento de mejorar la calidad predictiva de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, especialmente en la exactitud de los cálculos de equilibrio líquido-vapor. Esta ecuación supone un cambio en el término atractivo de la ecuación de van der Waals y por el contrario mantiene intacto el término de repulsión, tal que su expresión tiene la siguiente forma :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (H.1)$$

Donde v es el volumen molar, a considera las interacciones moleculares entre las especies presentes de la mezcla y b es un parámetro que cuantifica las diferencias de tamaño de las especies presentes al sistema de la mezcla. El cálculo de los coeficientes propuesto por Peng y Robinson se puede hacer por medio de:

$$b = 0,07780 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (H.2)$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_R, \omega) \quad (H.3)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (H.4)$$

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (H.5)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (H.6)$$

$$\omega = 1 - \log \left(\frac{P^{sat}}{P_c} \right)_{T_R=0,7} \quad (H.7)$$

Donde T_c es la temperatura crítica, P_c la presión crítica, T_R la temperatura reducida ($T_R=T/T_c$) y ω es el factor excéntrico, propiedades de los componentes puros que normalmente se pueden encontrar en la literatura, especialmente si se trabaja con componentes de bajo y medio peso molecular.

Al tratar con una mezcla inicial de gases y líquidos, para poder calcular los coeficientes a y b , es necesario definir una regla de mezcla que permita calcular a_{mix} y b_{mix} , coeficientes



de la mezcla empleados en la ecuación de estado elegida. En este caso, se utilizará la regla de mezcla de van der Waals, la cual considera una mezcla aleatoria de los componentes presentes. Y que puede aplicarse tanto en la mezcla de fase gas como para la fase líquida.

En procesos que se trabaja con fluidos en condiciones supercríticas, las reglas de la mezcla para las constantes de las EOS juegan un papel determinante en los resultados. Hasta hace pocos años, la mayoría de aplicaciones de las EOS al cálculo de propiedades de mezclas y de equilibrio entre fases, consideraban el uso de las clásicas reglas de van der Waals:

$$a_{mix} = \sum \sum x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0,5} \quad (H.8)$$

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (H.9)$$

Más tarde, para mejorar las predicciones de las propiedades de equilibrio en mezclas simples se introdujo un parámetro de interacción k_{ij} en la constante de fuerza a . Sin embargo, se reconoció que aun con ello, estas clásicas reglas no daban buenos resultados para sistemas complejos ya que a altas presiones, los efectos de las reglas de mezclas para b adquieren cierta importancia por lo que resulta interesante la inclusión de un parámetro de interacción en la constante de volumen para considerar el efecto de gran asimetría en mezclas en las que intervienen solutos polares y CO₂ supercrítico. Debido a ello, se introdujo el efecto de un parámetro de interacción en la constante b de la mezcla tal que las reglas de van der Waals utilizadas en este sistema son las siguientes:

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{donde} \quad a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (H.10)$$

$$b_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad \text{dónde} \quad b_{ij} = \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} (1 - \eta_{ij}) \quad (H.11)$$

Dónde x es la fracción molar de los diferentes componentes y k_{ij} y η_{ij} son los parámetros de interacción binaria, los cuales son determinados mediante regresión de datos experimentales de presión-composición. Esta regla es la más recomendada por muchos autores para todas las ecuaciones cúbicas de dos constantes como Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave y la misma Peng-Robinson.

Hay que destacar, que para parejas binarias de de hidrocarburos el parámetro k_{ij} se



puede igualar a cero, tal que la ecuación de a_{mix} queda reducida a:

$$a_{\text{mix}} = \left(\sum_i x_i a_i^{\frac{1}{2}} \right)^2 \quad (H.12)$$

Lo mismo ocurre con el parámetro del factor b tal que si $\eta_{ij} = 0$, la expresión de b_{mix} queda reducida a:

$$b_{\text{mix}} = \sum_i x_i b_i \quad (H.13)$$

Por tanto, utilizando esta regla de mezcla en la ecuación de Peng-Robinson, las expresiones analíticas de los coeficientes de fugacidad tanto para la fase vapor como para la fase líquida, se expresan como:

$$\ln \phi_i^V = \frac{b_i^*}{b_{\text{mix}}} \left(\frac{P_V^V}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P_V^V}{RT} - B \right) - \frac{A}{2828B} \left(\frac{2 \cdot \sum_j x_j a_{ij}}{a_{\text{mix}}} - \frac{b_i^*}{b_{\text{mix}}} \right) \cdot \left(\frac{\frac{P_V^V}{RT} + 2414B}{\frac{P_V^V}{RT} - 0,1414B} \right) \quad (H.14)$$

$$\ln \phi_i^L = \frac{b_i^*}{b_{\text{mix}}} \left(\frac{P_V^L}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P_V^L}{RT} - B \right) - \frac{A}{2828B} \left(\frac{2 \cdot \sum_j x_j a_{ij}}{a_{\text{mix}}} - \frac{b_i^*}{b_{\text{mix}}} \right) \cdot \left(\frac{\frac{P_V^L}{RT} + 2414B}{\frac{P_V^L}{RT} - 0,1414B} \right) \quad (H.15)$$

Donde a_{mix} y b_{mix} se han determinado con las expresiones anteriores utilizando las fracciones molares de fase gas y fase líquida respectivamente. A , B y b_i^* son parámetros que representan las siguientes expresiones:

$$A = \frac{a_{\text{mix}} R^2 T^2}{P} \quad (H.16)$$

$$B = \frac{b_{\text{mix}} RT}{P} \quad (H.17)$$

$$b_i^* = \left[\frac{\partial (b_{\text{mix}} N)}{\partial N_i} \right]_{T, V, n_{i \neq j}} = 2 \sum_k x_k b_{ik} - b_{\text{mix}} \quad (H.18)$$

Donde N es el número de moles de la mezcla y x la fracción molar de fase gas o líquida.



I. Parámetros de interacción binaria

En este anexo se complementa la información dada en la memoria sobre los dos parámetros de interacción binaria de la ecuación de estado (EOS) de Peng Robinson (PR) y se recogen todos los valores obtenidos de la bibliografía que corresponden a pares binarios presentes en este sistema (CO₂-metanol/etanol-aceite).

Por un lado, hay que tener en cuenta que en el cálculo de equilibrio de fases mediante ecuaciones de estado como las de PR o SKR, son necesarios los parámetros de interacción binaria de los pares binarios presentes en el equilibrio multicomponente. Esto tiene un problema y es que uno de los solutos es el aceite de girasol, compuesto comúnmente no estudiado por lo que las bases de datos de simuladores como el HYSIS o el ASPEN no incluyen los parámetros de interacción binaria para compuestos tan complicados como este. Es por ello, que estos parámetros binarios de la regla de mezclas de PR o SRK o de cualquier otra EOS han de ser ajustados a datos experimentales o bien obtenidos de la bibliografía existente.

Por otra parte, existen otro tipo de modelos que no presentan este problema, como por ejemplo el UNIFAC ya que no utilizan parámetros de interacción binaria, sino que calculan el equilibrio de fase con parámetros de interacción basándose en la contribución de grupos. Sin embargo, también presentan algún inconveniente como la necesidad de una expresión para el coeficiente de fugacidad en la descripción de la fase de vapor.

Con todo ello, como ya se ha comentado y se ha razonado en la memoria, la ecuación de estado cúbica escogida que mejor puede ajustarse a nuestro sistema es la EOS de Peng-Robinson (PR) y la regla de mezcla de Van der Waals dado que estamos en un sistema multicomponente, sustituyendo así los valores de $a(T)$ y b de los componentes puros por a_{mix} y b_{mix} :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1.1)$$

$$a_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1.2)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (1.3)$$

$$b_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (1.4)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} - b_{jj})}{2} (1 - \eta_{ij}) \quad (1.5)$$



Los valores de k_{ij} y η_{ij} de una mezcla binaria son obtenidos mediante la minimización de los errores de los límites de fase entre datos experimentales y los valores obtenidos mediante la EOS de Peng-Robinson [5].

A continuación se presentan todos los valores obtenidos de la bibliografía que corresponden a pares binarios que están presentes en nuestro sistema:

Aceite-CO₂

Aceite de soja [5]:

$$k_{ij}= 0,05 \text{ y } \eta_{ij} =0 \text{ a } 373\text{K}$$

$$k_{ij}= 0,04 \text{ y } \eta_{ij} =0 \text{ a } 403\text{K}$$

Rapeseed oil [6]:

$$k_{ij}=0,023 \text{ y } \eta_{ij}=0; k_{ij}=0,050 \text{ y } \eta_{ij} =0,082 \text{ a } 313,15\text{K}$$

$$k_{ij}=0,021 \text{ y } \eta_{ij}=0; k_{ij}=0,028 \text{ y } \eta_{ij} =0,058 \text{ a } 333,15\text{K}$$

$$k_{ij}=0,020 \text{ y } \eta_{ij}=0; k_{ij}=0,033 \text{ y } \eta_{ij} =0,074 \text{ a } 535,15\text{K}$$

Rapeseed oil [7]:

$$k_{ij}=0,034$$

$$k_{ij}=0,032 \text{ (regla de mezcla de Panagiotopoulos y Reid)}$$

Tripalmitina (PPP) [7]: $k_{ij}=0,043$

Tristearina (SSS) [7]: $k_{ij}=0,035$

Trioleína (OOO) [7]: $k_{ij}=0,04$

Aceite-etanol

Rapeseed oil (PPP) [6]:

$$k_{ij}=-0,242 \text{ y } \eta_{ij} =0,74 \text{ a } T=313,15\text{K}$$

$$k_{ij}=-0,359 \text{ y } \eta_{ij} =0 \text{ a } 333,15\text{K}$$

$$k_{ij}=-0,405 \text{ y } \eta_{ij} =0; k_{ij}=-0,641 \text{ y } \eta_{ij} =-0,055 \text{ a } 353,15\text{K}$$



CO₂-etanol

$$k_{ij}=0,048 \text{ a } 373,2\text{K} [^8]$$

$$k_{ij}=0,0033 \text{ a } 333\text{K} [^9]$$

CO₂-metanol

$$k_{ij}=0,0015 \text{ a } 333\text{K} [^9]$$

$$k_{ij}=0,023 [^{10}]$$



J. Estimación de propiedades termodinámicas de triglicéridos (TAGs) y del aceite de girasol

En este anexo se explica más detalladamente el proceso llevado a cabo para la estimación de propiedades termodinámicas del aceite de girasol y de los componentes que lo forman (los triglicéridos).

En cuanto a la revisión bibliográfica llevada a cabo y cuyos valores se muestran en el respectivo apartado de la memoria, aquí se van a indicar las fuentes de donde se ha obtenido dicha información al igual que los métodos de estimación utilizados en cada caso:

Aceite vegetal	T _c (K)	P _c (MPa)	w	T _b (K)
Trioleína (OOO)	882	0.64	1.731	783.3 (A)
Triestearina(SSS)	914.3	0.57	1.708	816.3 (A)
Tripalmitina(PPP)	903.1	0.64	1.63	798.5 (A)
PPP	1034.8	0.56	1.702	- (B)
PPP	1020	0.83	1.15	- (C)
Aceite girasol	1042	0.82	0.71	- (C)
PPP	1028	5.82	-0.191	- (D)
PPP	-	0.41	-	- (E)
Aceite girasol	-	0.37	-	- (E)
Aceite girasol	859	0.2	-	- (F)
PPP	889.1	0.51	1.67	- (F)

Tabla J. 1 Valores bibliográficos de las propiedades termodinámicas de los triglicéridos

A: La T_C y la P_C se han obtenido por el método de contribución de grupo de Ambrose, w por el método de Lee-Kesler, T_b de Althouse y Triebold [11], Pool y Ralston [12], Perry y otros [13]. En este caso, los autores le dan al aceite con el que tratan los valores de las



propiedades correspondientes a los de la trioleína, dado que este es su componentes principal con un 65-70%.

B: Método propuesto por Mathias y otros [14]. En este caso al aceite de trabajo se le conoce como C54, las propiedades del cual se han estimado con unas correlaciones dadas por este autor.

C: Método de contribución por grupos contribuyentes de Fedor, Composición en % molar (en base a los ácidos del que provienen) del aceite de girasol: ac. Pálmico 6,7%, ac. Esteárico 3,34%, ac. Oleico 25,83% y ac. Linoleico 0,22%.

D: T_C y P_C por el método de contribución de grupos de Lydersen (1955), w por el método de Lee-Kesler (1975) Y T_b por el método de Meissener (1949).

E: Correlación dada en el artículo que relaciona d_{ci} (diámetro crítico de partícula) con T_{Ci} y P_{Ci}.

F: Para el aceite de girasol: T_C por el método de Li (1971) y también por el método de Chueh y Prausnitz (1967). P_C por el método de Chueh y Prausnitz. Composición en % molar de aceite de girasol: trioleína (OOO) 2,2%, trilinoleína (LLL) 51,4%, triestearina (SSS) 0,4%, LLO 33,7%, OOL 8,7%, SSO 1%. Para la PPP, la T_C y la P_C por el método de contribución del grupo Ambrose.

Por otra parte, como ya se ha comentado varias veces, los aceites de origen natural son compuestos principalmente formados por mezclas de triglicéridos, por lo que para determinar sus propiedades termodinámicas, el primer paso será calcular las propiedades de cada uno de sus componentes. Para el cálculo de dichas propiedades se ha utilizado las siguientes estimaciones:

Estimación de T_C, P_C y V_C

Por el método de Ambrose se pueden estimar T_C, P_C y V_C. Aunque es un método un poco más laborioso que otros, tiene un error de estimación menor y por ello se utiliza. La desviación en el error absoluto para la estimación de T_C, P_C y V_C es de 0,7 K, 0,18MPa y 8,5 cm³/mol respectivamente [15]. Y las relaciones que nos permiten estimar dichas propiedades con la técnica de contribuciones de grupo son:

$$T_c = T_b [1 + (1.242 + \sum \Delta_T)^{-1}] \quad (J.1)$$



$$P_c = M(0.339 + \sum \Delta_p)^{-2} \quad (J.2)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_v \quad (J.3)$$

Las unidades son K, MPa y centímetros cúbicos por mol respectivamente. Las Δ_T , Δ_P y Δ_V son las cantidades contribuyentes de cada uno de los diferentes grupos existentes en la molécula en cuanto a temperatura, presión y volumen, que se pueden encontrar en la siguiente tabla:

	Δ values for		
	T_c	P_c	V_c
Carbon atoms in alkyl groups	0.138	0.226	55.1
Corrections:			
>CH- (each)	-0.043	-0.006	-8
>C< (each)	-0.120	-0.030	-17
Double bonds (nonaromatic)	-0.050	-0.065	-20
Triple bonds	-0.200	-0.170	-40
Delta Platt number, ¹ multiply by	-0.023	-0.026	—
Aliphatic functional groups:			
-O-	0.138	0.160	20
>CO	0.220	0.282	60
-CHO	0.220	0.220	55
-COOH	0.578	0.450	80
-CO-O-OC-	1.156	0.900	160
-CO-O-	0.330	0.470	80
-NO ₂	0.370	0.420	78
-NH ₂	0.208	0.095	30
-NH-	0.208	0.135	30
>N-	0.088	0.170	30
-CN	0.423	0.360	80
-S-	0.105	0.270	55
-SH	0.090	0.270	55
-SiH ₃	0.200	0.460	119
-O-Si(CH ₃) ₂	0.496	—	—
-F	0.055	0.223	14
-Cl	0.055	0.318	45
-Br	0.055	0.500	67
-I	0.055	—	90
Halogen correction in aliphatic compounds:			
F is present	0.125	—	—
F is absent, but Cl, Br, I are present	0.055	—	—
Aliphatic alcohols ²			15
Ring compound increments (listed only when different from aliphatic values):			
-CH ₂ -	0.090	0.182	44.5
>CH- in fused ring	0.030	0.182	44.5
Double bond	-0.030	—	-15
-O-	0.090	—	10
-NH-	0.090	—	—
-S-	0.090	—	30
Aromatic compounds:			
Benzene	0.448	0.924	5
Pyridine	0.448	0.850	—
C ₆ H ₄ (fused as in naphthalene)	0.220	0.515	—
-F	0.080	0.183	—
-Cl	0.080	0.318	—
-Br	0.080	0.600	—
-I	0.080	0.850	—
-OH	0.198	-0.025	—
Corrections for nonhalogenated substitutions:			
First	0.010	0	—
Each subsequent	0.030	0.020	—
Ortho pairs containing -OH	-0.080	-0.050	—
Ortho pairs with no -OH	-0.040	-0.050	—

Tabla J. 2 Contribución de los grupos existentes en la molécula en cuanto a temperatura y presión.

El uso de estas correlaciones también requiere la temperatura de ebullición normal T_b (a 0,1 MPa) y el peso molecular M (g/mol). En caso de la T_b , normalmente esta propiedad se encuentra fácilmente en la bibliografía, sin embargo no ocurre así con los triglicéridos, para los cuales hay muy pocos datos experimentales debido a la complejidad de sus moléculas.



A continuación, hay tabulados valores de T_b de algunos triglicéridos estimados por Yu y otros (1994) [¹⁶]:

Compuesto	T_b (K)
Tripalmitina (PPP)	798,5
Triestearina (SSS)	816,3
Trioleína (OOO)	783,3

Tabla J. 3 Temperaturas de ebullición estimadas por Yu y otros.

En cuanto a los componentes que no tenemos ningún valor, la T_b se ha de estimar por contribuciones de grupo utilizando la correlación propuesta por Joback:

$$T_b = 198 + \sum \Delta_b \quad (J.4)$$

Donde T_b es la temperatura en kelvins y ΔT_b representa las contribuciones a T_b de los grupos funcionales existentes. En la siguiente tabla se muestran las contribuciones de los diferentes grupos:



	Δ				
	T_c	P_c	V_c	T_b	T_f
Nonring increments:					
-CH ₃	0.0141	-0.0012	65	23.58	-5.10
>CH ₂	0.0189	0	56	22.88	11.27
>CH-	0.0164	0.0020	41	21.74	12.64
>C<	0.0067	0.0043	27	18.25	46.43
=CH ₂	0.0113	-0.0028	56	18.18	-4.32
=CH-	0.0129	-0.0006	46	24.96	8.73
=C<	0.0117	0.0011	38	24.14	11.14
=C=	0.0026	0.0028	36	26.15	17.78
≡CH	0.0027	-0.0008	46	9.20	-11.18
≡C-	0.0020	0.0016	37	27.38	64.32
Ring increments:					
-CH ₂ -	0.0100	0.0025	48	27.15	7.75
>CH-	0.0122	0.0004	38	21.78	19.88
>C<	0.0042	0.0061	27	21.32	60.15
=CH-	0.0082	0.0011	41	26.73	8.13
=C<	0.0143	0.0008	32	31.01	37.02
Halogen increments:					
-F	0.0111	-0.0057	27	-0.03	-15.78
-Cl	0.0105	-0.0049	58	38.13	13.55
-Br	0.0133	0.0057	71	66.86	43.43
-I	0.0068	-0.0034	97	93.84	41.69
Oxygen increments:					
-OH (alcohol)	0.0741	0.0112	28	92.88	44.45
-OH (phenol)	0.0240	0.0184	-25	76.34	82.83
-O- (nonring)	0.0168	0.0015	18	22.42	22.23
-O- (ring)	0.0098	0.0048	13	31.22	23.05
>C=O (nonring)	0.0380	0.0031	62	76.75	61.20
>C=O (ring)	0.0284	0.0028	55	94.97	75.97
O=CH- (aldehyde)	0.0379	0.0030	82	72.24	36.90
-COOH (acid)	0.0791	0.0077	89	169.09	155.50
-COO- (ester)	0.0481	0.0005	82	81.10	53.60
=O (except as above)	0.0143	0.0101	36	-10.50	2.08
Nitrogen increments:					
-NH ₂	0.0243	0.0109	38	73.23	66.89
>NH (nonring)	0.0295	0.0077	35	50.17	52.66
>NH (ring)	0.0130	0.0114	29	52.82	101.51
>N- (nonring)	0.0169	0.0074	9	11.74	48.84
-N= (nonring)	0.0255	-0.0099	-	74.60	-
-N= (ring)	0.0085	0.0076	34	57.55	68.40
-CN	0.0496	-0.0101	91	125.66	59.89
-NO ₂	0.0437	0.0064	91	152.54	127.24
Sulfur increments:					
-SH	0.0031	0.0084	63	63.56	20.09
-S- (nonring)	0.0119	0.0049	54	68.78	34.40
-S- (ring)	0.0019	0.0051	38	52.10	79.93

Tabla J. 4 Contribuciones de grupo para estimar la T_b según Joback.

Estimación del factor excéntrico w

Otra constante característica de un componente puro es el factor excéntrico (w). Este parámetro representa la excentricidad o la no esfericidad de la molécula. Por tanto, en gases monoatómicos w toma el valor de cero. No obstante, se puede definir como:

$$w = \frac{3}{7} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \log P_c - 1 \quad (J.5)$$

donde θ es el cociente ($\theta = T_b/T_c$) en K y P_c en MPa. A medida que el peso molecular o



la polaridad aumenta, el factor excéntrico también lo hace ya que la esfericidad disminuye.

Nombre común	PM (g/mol)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (MPa)	V _c (cm ³ /mol)	W
OOO	885.4	783.3*	876.8	0.62	2741.7	2.01
LLL	879.4	770.8	877.2	0.84	2401.3	2.05
LLO	881.4	775.0	876.6	0.75	2441.3	2.04
OOL	883.4	779.1	876.5	0.68	2591.5	2.03
OOS	887.5	787.5	877.4	0.56	2891.9	1.98
SSO	889.5	791.6	878.4	0.52	3042.1	1.95
SLO	885.4	783.3	876.8	0.62	2741.7	2.01
PLL	855.4	824.9	931.7	0.71	2481.3	2.00
PLO	857.4	829.1	931.4	0.65	2631.5	1.98
PLS	859.4	833.2	931.5	0.59	2781.7	1.96
POO	859.4	833.2	931.5	0.59	2781.7	1.96
POS	861.4	837.4	932.0	0.54	2931.9	1.92
PLP	831.3	879.0	986.2	0.61	2671.5	1.93
POP	833.4	883.1	986.1	0.56	2821.7	1.92

Tabla J. 5 Factor excéntrico de los triglicéridos.

Una vez se conocen las propiedades termodinámicas de los triglicéridos y la contribución de cada uno de ellos a la mezcla, ya se pueden calcular las propiedades de una mezcla de ellos (aceite) utilizando métodos empíricos.

Los métodos utilizados para cada una de las propiedades se detallan a continuación:

Temperatura crítica de la mezcla (T_{CT})

La temperatura crítica de la mezcla no se puede calcular como una media ponderada de



las temperaturas críticas de los componentes puros que lo constituyen, por lo que Li (1971) propuso las siguientes expresiones y correlaciones:

$$\phi_j = \frac{y_j V_{cj}}{\sum y_i V_{ci}} \quad (J.6)$$

$$T_{CT} = \sum \phi_j T_{Cj} \quad (J.7)$$

Donde y_i representa la fracción molar del componente j , V_{cj} su volumen crítico; T_{Cj} la temperatura crítica y T_{CT} la temperatura crítica de la mezcla.

Por otro lado, Chuech y Prausnitz (1967) propusieron una técnica similar, en la que define la fracción superficial y la relaciona con la temperatura mediante las siguientes correlaciones:

$$\theta_j = \frac{y_j V_{cj}^{2/3}}{\sum y_i V_{ci}^{2/3}} \quad (J.8)$$

$$T_{CT} = \sum_j \theta_j T_{Cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j \tau_{ij} \quad (J.9)$$

Donde τ_{ij} es un parámetro de interacción que con $\tau_{ii} = 0$, puede ser estimado para diversos pares binarios como:

$$\tau_{ij} = \frac{\Psi_T (T_{Ci} + T_{Cj})}{2} \quad (J.10)$$

$$\Psi_T = A + B\delta_T + C\delta_T^2 + D\delta_T^3 + E\delta_T^4 \quad (J.11)$$

$$\delta_T = \left| \frac{T_{ci} - T_{cj}}{T_{ci} + T_{cj}} \right| \quad (J.12)$$

Donde $0 \leq \delta_T \leq 0.5$ y A, B, C, D y E son parámetros de la ecuación definidos a continuación por diversos tipos de compuestos:



Binary	A	B	C	D	E
Containing aromatics	-0.0219	1.227	-24.277	147.673	-259.433
Containing H ₂ S	-0.0479	-5.725	70.974	-161.319	
Containing CO ₂	-0.0953	2.185	-33.985	179.068	-264.522
Containing C ₂ H ₂	-0.0785	-2.152	93.084	-722.676	
Containing CO	-0.0077	-0.095	-0.225	3.528	
All other systems	-0.0076	0.287	-1.343	5.443	-3.038

Tabla J. 6 Parámetros de la ecuación.

El valor de la temperatura crítica de la mezcla para el aceite de girasol mediante la estimación de Li es de **894,7K** y mediante las correlaciones de Chuech y Prausnitz es de **891,9K**. Como se puede observar, ambos valores son semblantes por lo que este resultado se toma como válido.

Volumen crítico de la mezcla (V_{CT})

El volumen crítico de una mezcla no es fácil de calcularlo experimentalmente por lo que apenas se conocen valores. Debido a ello, Chueh y Prausnitz propusieron una técnica analítica de cálculo análoga a la de la temperatura crítica. Las correlaciones para poder calcular el volumen crítico son:

$$V_{CT} = \sum_j \theta_j V_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j v_{ij} \quad (J.13)$$

$$v_{ij} = \frac{\psi_v \cdot (V_{ci} + V_{cj})}{2} \quad (J.14)$$

$$\psi_v = A + B\delta_v + C\delta_v^2 + D\delta_v^3 + E\delta_v^4 \quad (J.15)$$

$$\delta_v = \left| \frac{V_{ci}^{2/3} - V_{cj}^{2/3}}{V_{ci}^{2/3} + V_{cj}^{2/3}} \right| \quad (J.16)$$



Donde V_{CT} es el volumen crítico de la mezcla, V_{Cj} es el volumen crítico del componente j , θ_j es fracción superficial y v_{ij} es un parámetro de interacción. La fracción superficial θ_j se calcula como en el caso anterior. El parámetro δ_v está entre 0 y 0,5 y los parámetros A, B, C, D, E y F se definen a continuación por los diversos tipos de compuestos:

Binary	A	B	C	D	E
Aromatic-aromatic Containing at least one cycloparaffin	0	0	0	0	0
Paraffin-aromatic	0.0753	-3.332	2.220	0	0
System with CO ₂ or H ₂ S	-0.4957	17.1185	-168.56	587.05	-698.89
All other systems	0.1397	-2.9672	1.8337	-1.536	0

Tabla J. 7 Parámetros de cada componentes para las correlaciones.

El valor del volumen crítico de la mezcla estimado es de **2767,7 cm³/mol**.

Presión crítica de la mezcla (P_{CT})

La relación de la presión crítica y la fracción molar a menudo tampoco son lineales. Existen dos aproximaciones para el cálculo de la presión crítica: El método de Kreglewski y Kay que solo sirve para mezclas binarias y el método de Chueh y Prausnitz que es más general.

El método de Chueh y Prausnitz se basa en una modificación de la ecuación de estado de Redlich-Kwong en la que intervienen los valores de T_{CT} y V_{CT} estimados en el mismo anexo, tal que las expresiones usadas para el cálculo quedan como:

$$P_{CT} = \frac{RT_{CT}}{V_{CT} - b_m} - \frac{a_m}{T_{CT}^{1/2} V_{CT} (V_{CT} + b_m)} \quad (J.17)$$



$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (J.18)$$

$$b_m = \sum_j y_j b_j = \sum_j \frac{y_j \Omega_{bj}^* RT_{cj}}{P_{cj}} \quad (J.19)$$

$$\Omega_{bj}^* = 0.0867 - 0.0125w_j + 0.011w_j^2 \quad (J.20)$$

$$a_{ii} = \frac{\Omega_{aj}^* R^2 T_{ci}^{2.5}}{P_{ci}} \quad (J.21)$$

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{ai}^* + \Omega_{aj}^*) RT_{cij}^{1.5} (V_{ci} + V_{cj})}{4[0.291 - 0.04(w_i + w_j)]} \quad (J.22)$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad (J.23)$$

$$\Omega_{aj}^* = \left(\frac{RT_{cj}}{V_{cj} - b_j} - P_{cj} \right) \frac{P_{cj} V_{cj} (V_{cj} + b_j)}{(RT_{cj})^2} \quad (J.24)$$

Todos los parámetros que aparecen en estas expresiones son conocidos: y_j es la fracción molar del componente j , R es la constante de gases, T_{cj} es la temperatura crítica del componente j , P_{cj} es la presión crítica de j , w_j , es el factor excéntrico de j , V_{cj} es el volumen crítico de j y k_{ij} son los parámetros de interacción binaria. Los parámetros de interacción binaria suelen oscilar entre 0,1 y 0,01 y están tabulados por algunos sistemas binarios comunes. Con presencia de compuestos del tamaño de los triglicéridos que forman el aceite de girasol, estos valores pueden oscilar fuera de este rango. Este método de estimación da un error significativo, pero sirve para hacerse una idea del valor real.

La presión crítica para el aceite de girasol es entonces de **0,644 MPa**.



Por tanto, las propiedades termodinámicas de la mezcla de aceite de girasol obtenidas quedan resumidas en la siguiente tabla:

T_{CT} (K) Li*	895.7
T_{CT} (K) Ch/P**	893.0
V_{CT}(cm³/mol) Ch/P	2709.6
P_c (MPa) Ch/P	0.473
T_b(K)	793.3
w	2.02
PM (g/mol)	873.7
P (g/ml)	0.919
T_{CT} (K) Li*	895.7
T_{CT} (K) Ch/P**	893.0
V_{CT}(cm³/mol) Ch/P	2709.6
P_c /MPa) Ch/P	0.473
T_b(K)	793.3
w	2.02
PM (g/mol)	873.7
P (g/ml)	0.919

Tabla J. 8 Propiedades termodinámica del aceite de girasol



K. Estudio termodinámico para la determinación de las condiciones críticas experimentalmente

La determinación experimental de las curvas de equilibrio L-V de la mezcla aceite-alcohol-CO₂ para diferentes proporciones de los componentes se ha llevado a cabo mediante un celda analizadora de fases, instrumento propiedad del laboratorio de nanocinética del instituto de materiales (CSIC), que nos permitió la entrada y el trabajo durante dos meses en sus instalaciones.

La instalación utilizada se basa prácticamente en una celda analizadora de fases y una bomba de dióxido de carbono.

Analizador de fases. SFT-Phase Monitor (supercriticalFluids Technologies, Inc, USA)

Este instrumento consta de una cavidad cilíndrica de volumen variable donde se introducen todos los componentes, se mezclan y se producen los consecutivos cambios de estado consecuentes de las variaciones de temperatura y presión.

Esta cavidad consta de una serie de elementos los cuales permiten que la mezcla de los componentes se produzca de manera correcta y a diferentes condiciones. Entre ellos cabe destacar:

- Un agitador, el cual lo mantenemos en funcionamiento durante todo el experimento, asegurándonos así una mezcla homogénea de los componentes.
- Una entrada de calor, que permite regular la temperatura y así establecer la mezcla a la temperatura que nos interesa trabajar. El regulador de temperatura está en la carcasa externa y tiene dos marcadores digitales, uno donde se indica la temperatura deseada i otro que te va indicando la temperatura real a la que se encuentra. Un aumento de 5°C en la temperatura deseada supone una espera de 10 min para conseguir una igualdad entre la temperatura deseada y la real.
- Un volante, el cual tiene una parte interna en la cavidad y otra parte externa, mediante la cual podemos manejarlo y así variar el volumen de la celda y consecuentemente la presión.
- Cámara de video con luz conectada a un programa informático, el cual nos permite observar los cambios y la situación interna minuto a minuto. (permite la observación de



los cambios de estado)

- Orificio de entrada de CO₂ y H₂, por el cual entra el gas directamente.
- Orificios de salida controlados por válvulas que permiten purgar la mezcla.

Bomba CO₂. Bomba de jeringa Teledyne ISCO modelo 260D (Teledyne Technologies, Inc, USA)

La bomba de CO₂ se encuentra unida a la celda mediante conductos y válvulas de entrada. Y a la hora de realizar los experimentos es lo primero que se pone en marcha.

También se utilizó otra bomba (HPLC) para realizar la limpieza de la celda. Simplemente se utilizó para entrar alcohol/acetona a la celda.

La puesta en marcha de la instalación es sencilla, aunque se ha de tener un cierto cuidado y revisar de que no existan fugas de gas por ninguna válvula ya que sino los resultados obtenidos serían incorrectos. Los pasos a seguir para la puesta en funcionamiento son los siguientes:

- Se abren las botellas de gas de CO₂ y se enciende la bomba. Se ha de dejar durante unos minutos hasta que alcanza la temperatura correcta de trabajo que para el CO₂ de entrada es de 10°C. Seguidamente se pone a presión de 10 MPa.
- Se enciende la celda y se marca la temperatura deseada. En este caso el tiempo de espera será un poco más largo que en el caso anterior. Y se coloca el volante a la posición correcta según el volumen o la presión con la que se quiere trabajar.
- Se introduce CO₂ hasta alcanzar una presión de 10 MPa y se comprueba que no haya ninguna fuga. En caso de que exista alguna, se tendrán que cerrar bien todas las válvulas y apretar los cierres de las cavidades existentes con las herramientas oportunas. Este CO₂ se vacía abriendo las válvulas de purga.
- A continuación se abre la celda por la parte superior (hay una tapa) y se introduce la cantidad de componente deseado. Primero se introduce el aceite, luego el alcohol y seguidamente se cierra lo más rápido posible para evitar el escape de los gases que por evaporación. La introducción de ambos componentes se hace mediante pipetas de punta muy fina, ya que la cavidad de entrada es muy pequeña. Durante esta etapa, el volumen de la celda está determinado por la posición 4.0 del volante cuyo volumen se ha



determinado al principio.

- Seguidamente se abre la válvula de entrada de CO₂ y se introduce el gas hasta que marca presión 10 MPa. Entonces se cierra la válvula y se deja estabilizar. Ya tenemos los tres componentes que forman la mezcla con las cantidades deseadas. La bomba de CO₂ marca el volumen gastado lo que permite comprobar si las proporciones de los componentes se adecuan con lo deseado. En caso de que la cantidad de CO₂ añadida sea menor a la deseada, se disminuye la presión de la celda teniendo en cuenta los giros realizados para conocer el volumen de la celda con el que se está trabajando y se vuelve a introducir CO₂ hasta una presión de 10 MPa. Así hasta que las proporciones reales coincidan con la deseada.
- El próximo paso es fijar la temperatura que se quiere. En nuestro caso, primero se ha fijado la temperatura y después se ha variado la presión hasta encontrar la P de equilibrio correspondiente y así para cada temperatura.
- Para una proporción determinada de los componentes, se va trabajando con diferentes temperaturas, obteniendo la curva de equilibrio. Normalmente se empieza con 50°C y se sube hasta 130°C, que es lo máximo que la máquina puede soportar. Primero se trabaja con incrementos de 10°C y a partir de 100°C con incrementos de 5°C ya que en esa zona se empieza a estar cerca de la zona supercrítica y por tanto se ha de estudiar más detenidamente. Para cada temperatura, la presión se va aumentando mediante giros de volante hasta que se observa por la pantalla el cambio de fase, presión correspondiente a la curva de equilibrio y momento en el que se para de aumentar la presión y se prosigue a un cambio de temperatura.
- Cuando se han terminado todas las pruebas de una mezcla, antes de apagar la máquina se ha de enfriar y limpiar. Para ello, lo primero que se hace es bajar la temperatura deseada por debajo de los 60°C para que se vuelva todo líquido. (Las disminuciones de temperatura son muy costosas por lo que el enfriamiento puede costar entorno a una hora o más). Una vez se alcanza la temperatura, se abren todas las válvulas de purga para que la mezcla salga al exterior. Es muy complicado que la celda quede limpia ya que el aceite suele quedar incrustado por las paredes de la celda. Debido a ello una vez se ha vaciado se vuelve a introducir CO₂, se deja licuar, se enciende la agitación para que se mezcle y se vuelve a sacar por las válvulas. El líquido que queda en la parte inferior no puede salir por las válvulas y necesita ser secado. Para ello se abre la tapa superior de la celda y se hace pasar CO₂ a máxima presión, tal que por un lado seca el



líquido que queda y por otro al estar abierta la tapa y vaporizarse va saliendo en forma de vapor.

- Finalmente, se deja la celda abierta durante 12 horas para que termine de secarse.

Otro punto a destacar es el cálculo inicial que se tuvo que hacer del volumen de la celda, el cual era necesario para poder introducir las composiciones previstas de cada uno de los componentes. Para conocer el volumen de la celda en una determinada posición del volante se llevo a cabo una calibración del volumen. Para ello, se fijó el volante a la posición 4.0, se llenó la celda con isopropanol mediante una bomba HPL y se fijo una temperatura de 30°C. A partir del flujo de la bomba y del tiempo que estuvo bombeando isopropanol, se calculó los gramos de alcohol gastados que fueron de 17,42g. A una temperatura de 30°C y a una presión de 2 MPa (presión que marcaba el marcador colocado en la celda), La densidad del isopropanol es de 0,785g/cm³, por lo que el volumen de la celda a la **posición 4.0** es de **22,19 cm³**. Esta posición será la posición inicial de la celda a la que se realizará la introducción de los componentes.

Esta determinación experimental de las curvas de equilibrio se realizó tanto para el metanol como para el etanol y los resultados son los expuestos en la memoria.



L. Catalizador Nafion SAC-13

Un grupo de catalizadores sólidos muy conocidos son las resinas sulfónicas, las cuales se clasifican según el polímero que forman su columna vertebral. Entre ellas destaca, el amberlistresins (con poliestireno) o las resinas Nafion (alcanos perfluorotizados) [17]. Todas estas resinas ácidas tienen una superficie de contacto baja a no ser que un solvente se use para engrosar el polímero y por tanto aumente la exposición de otros sitios internos activos para la reacción. Dado que en las catálisis heterogéneas, altas áreas de contacto resultan muy interesantes, un incremento del área de contacto del catalizador puede llevarse a cabo mediante la dispersión del polímero en materiales de alta área de superficie como materiales inertes de óxido.

Así, el catalizador empleado en este proyecto es un polímero ácido sulfónico de soporte de sílice, conocido como Nafion SAC-13.

El SAC-13 es una resina ácida, concretamente se trata de un material compuesto hecho de nanopartículas de nafiión atrapadas en una matriz de sílica. El Nafiión es un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluor-2-(fluorosulfoniletoxi) -propilvinil éter en el que la acidez Brønsted es introducida por grupos de ácido sulfónico (-SOH)₃. [18]



M. Instalación detallada de la planta piloto

Como se ha explicado en el desarrollo del trabajo, para llevar a cabo la reacción de transesterificación y realizar el consecuente estudio cinético es necesario el montaje de una instalación como la que se muestra en el esquema de la memoria.

Aquí en el anexo, se va a detallar los instrumentos que forman dicha instalación, algunas tareas que se han de realizar para evitar ciertos problemas y el modo de operación de la instalación, es decir, como se pone en marcha y como opera.

Componentes y circuitos en la instalación

Para empezar, Las materias primas se encuentran en sus respectivas botellas, trabajando así con dos líneas de alimentación, la de la mezcla alcohol-CO₂ y la del aceite.

En la línea de alimentación del CO₂, seguido a la botella donde se almacena el gas, existe una válvula de abrir/cerrar y a continuación una válvula antiretorno, utilizada para prevenir que el flujo de gas retorne a la botella y lo mismo ocurre tras la botella de la mezcla etanol/CO₂. Tras la obertura de la corriente de la mezcla, hay un manómetro que mide la presión a la que esta está circulando permitiendo así un cierto control.

A continuación esta mezcla se presuriza mediante una bomba, que en este caso se trata de una bomba de pistón accionada por aire (Maximator, model M111D-327, Germany).

Dado que el CO₂ se encuentra en estado gas y el etanol en estado líquido, la tubería de la mezcla de entrada a la bomba y la bomba (la parte de succión) están sumergidas en un baño a temperatura controlada para asegurar que lo que entra a la bomba de pistón sea todo líquido. El baño de refrigeración está controlado para mantenerse a una temperatura entre -10°C y -15°C ya que a esta temperatura ambas sustancias, CO₂ y etanol son líquidas y la mezcla puede ser presurizada y bombeada a la instalación.

Después de la bomba, hay colocada una válvula de seguridad, válvula que en caso de que se formen burbujas de gas en el interior de la tubería, permite eliminarlas, purgarlas. Seguidamente hay otro manómetro, que indica la presión a la que la alimentación interna está siendo presurizada por la bomba. Y a continuación, hay colocada una válvula manoreductora para reducir o controlar la presión tras la bomba, es decir, sirve para prevenir una excesiva presurización del equipo tras pasar la bomba. Finalmente, antes de que se junte con la



corriente de alimentación del aceite, la mezcla CO₂-etanol pasa por un filtro y por una válvula antiretorno para evitar que el flujo cambie de sentido.

Por otra parte, en el otro extremo de la instalación, se encuentra la fuente de alimentación del aceite vegetal, el cual está presurizado por otra bomba (Gilson, HPLC modelo de bomba 305) y contiene una válvula de abrir/cerrar y otra de antiretorno para evitar que el CO₂ o el etanol que vienen de la otra corriente entren en la bomba por diferencia de presión.

Justo después de que el aceite pase por la válvula antiretorno, se mezclan las dos corrientes existentes en este momento, es decir, la mezcla de etanol-CO₂ que se ha hecho previamente y la corriente de aceite mediante una conexión tipo "t" y son mezcladas en un mezclador estático (Kenics, model 37-04-065). Por razones de seguridad, una válvula de seguridad está colocada justo antes del mezclador y está calibrada a 35 MPa. Si por algún motivo, hay un incremento inesperado de la presión, la válvula de seguridad se abrirá automáticamente previniendo así daños en los equipos cercanos a ese punto.

Una vez ya está mezclados todos los componentes CO₂-etanol-aceite, antes de entrar en el reactor, esta pasa a calentarse en un calefactor (Kosmon S.A., model 43000) hasta la temperatura de trabajo prevista. Además, en la línea de alimentación del reactor se coloca un disco de rotura, de nuevo por razones de seguridad y el cual se calibra a 35 MPa.

A continuación, la mezcla entra al reactor de titanio (Eurotechnica, HPA 500) donde la reacción tiene lugar. Aquí la temperatura es controlada por resistencias exteriores y hay una medida de la temperatura en las paredes externas del reactor y otra medida en el interior del reactor mediante un termopar (tipo k de acero inoxidable). La presión también es medida en el interior y el exterior del reactor para controlar la pérdida de presión en el reactor de lecho fijo.

Una vez la mezcla abandona el reactor, continua expandiéndose hasta presión atmosférica en una válvula de aguja exterior climatizada (Autoclave engineers, Erie, PA) para controlar el flujo total de la mezcla de reacción. Esta válvula tiene que estar climatizada debido a la expansión del gas ya que al disminuir de 25 MPa a presión atmosférica, también hay una enorme disminución de la temperatura que podría congelar la válvula y podría llevar a un mal funcionamiento de la misma y posibles daños. Al igual que la válvula, el tubo que le sigue también está climatizado por una resistencia externa de cable (Kosmon, S.A.) para prevenir el congelamiento de la mezcla debido a dicha expansión de los gases.

Seguidamente, este flujo se envía a un recipiente de cristal, el cual está hundido en un baño caliente a temperatura constante de 70°C. Aquí, el metanol en exceso (no reaccionado) es



evaporado de la mezcla y junto con el dióxido de carbono es conducido a una serie de tubos U de cristal, inmersos en un baño de etileno glicol-agua (40% v/v) a una temperatura de -10°C para condensar el metanol del dióxido de carbono. El resto de la mezcla que queda en el recipiente de cristal será la muestra que nos interesa.

Puesta en marcha y operación

En primer lugar, debido a la operación a altas presiones, es necesario llevar a cabo alguna técnica para asegurar que no existan fugas en todo el sistema. Para ello, se hace pasar gas por toda la instalación (tuberías y equipos) a alta presión y se comprueba que no haya ninguna fuga. El gas utilizado es el CO₂ ya que es un gas relativamente seguro, no tóxico y no muy caro y en el caso de que se observe alguna fuga, se revisarán de nuevo todos los cierres de los equipos y el funcionamiento de las válvulas.

Tras la revisión de fugas, la siguiente fase es encender la temperatura de los baños de control existentes. El baño de refrigeración que controla la temperatura del tubo y de la parte de succión de la bomba se tiene que fijar entorno a -14°C para asegurar que todo el gas que pasa a través del baño y alimenta a la bomba, se condense y pase a un estado líquido. También el baño con el frasco de cristal donde el biodiesel es recogido y el metanol evaporado y el baño con los tubos en U donde seguidamente el metanol vuelve a ser condensado se han de poner a 70°C y -10°C respectivamente.

Una vez las temperaturas de los baños empiezan a alcanzar la temperatura marcada y a mantenerse constantes, se enciende el controlador de temperatura del reactor y se le introduce la temperatura de trabajo deseada, igual que al climatizador de la válvula de expansión y del subsiguiente tubo. También se enciende el precalentador y se le introduce la temperatura deseada en el reactor. En estos casos, debido a que se trabaja en modo continuo, el flujo de corriente que circula a través de reactor también influye en la temperatura, por lo que a menudo suele haber una diferencia de 15°C entre la temperatura de las paredes del reactor (donde el controlador de temperatura está unido) y la temperatura real observada en el interior del mismo. Evidentemente, la diferencia de temperaturas será mayor cuanto mayor sea el flujo de mezcla que pasa.

Después de estar encendidos todos los equipos de control de temperatura, se abre la línea de alimentación de la mezcla 25%alcohol/dióxido de carbono y este empieza a pasar a través de toda la instalación. Entonces se encienden el compresor (11) y el regulador de presión (12), los cuales se encargan de enviar aire presurizado a la bomba de pistón para que esta empiece a suministrar presión a la instalación. La presión y el flujo dentro del reactor son controlados por



el regulador de presión (17) y la válvula de aguja (24) respectivamente.

Al cabo de unos 20 minutos, cuando todos los valores de temperatura y presión han asumido el valor deseado y están constantes y se empieza a observar alcohol condensado en el baño de refrigeración (26), se abre la corriente de alimentación del aceite, marcando el flujo que se quiere en la correspondiente bomba.

En este momento, todo está preparado para que la reacción tenga lugar y solo unos minutos después, (según el tiempo de reacción que se haya marcado o lo que es lo mismo según la velocidad del flujo de la mezcla, este tiempo puede variar bastante) empieza a observarse muestra dentro del vaso 25 en el baño de climatización. Par asegurarse de que la muestra que coges proviene de la reacción actual, el vaso de cristal no se cambia por un nuevo hasta al cabo de unos 15 minutos. Es entonces cuando el frasco de cristal se sustituye por un limpio y se recoge la muestra que interesa durante unos 30-50 min según el tiempo de reacción con el que se esté operando. Cuando ya se tiene una cantidad de muestra suficiente (25 ml) se retira el frasco, se remueve la muestra y se vierte a un tubito más pequeño para futuros análisis.

Una vez ya está recogida la muestra o el resultado de la reacción a las condiciones marcadas, se empieza a cerrar la instalación. Se apaga la bomba de aceite y se deja circular alcohol durante unos minutos para limpiar el aceite. Luego se apaga el alcohol también y se despresuriza la instalación. Para ello se apaga la bomba (se cierra la aportación de aire presurizado) y se deja que el sistema vaya perdiendo presión gradualmente recogiendo así los productos sobrantes que quedan por el reactor. Finalmente, se apagan los controladores de temperatura que van enfriando poco a poco el sistema.



N. Métodos de análisis

N.1 Cromatografía de gases para la determinación de esteres etílicos (FAEEs)

N.1 Cromatografía de gases para la determinación de esteres etílicos (FAEEs)

Las condiciones y la metodología que se ha utilizado para determinar el contenido de FAEEs están recogidas en la norma norteamericana ASTM D6751. Esta norma fue redactada para estudiar el contenido de etil esteres del biodiesel como combustible y es válida para etil esteres que tienen entre C14 y C24.

Esta norma se basa en como determinar el % en masa de etil-ester contenidos en las muestras mediante una cromatografía de gases según la norma ISO5508 (Animal and vegetables fatsandoils – Analysisby gas chromatography of methylesters of fattyacids) con calibración interna (metilheptacanoato).

Cada análisis tiene una duración aproximada de 30 min y se realiza por duplicado para asegurarse de que no se ha producido ningún error.

De este análisis por cromatografía, se obtiene un espectro y la idea es integrar todos los picos excepto el primero que corresponde al disolvente utilizado para preparar la muestra (heptano). Se utiliza un programa llamado GP Postrum donde queda registrado el espectro y se puede ajustar la línea base para determinar el área de todos los picos. Los valores obtenidos de las áreas se pasan a una hoja Excel, donde a partir de unas fórmulas descritas en la norma EN 14103, se calculará el contenido de FAEEs.

N.2 Cromatografía de gases para la determinación de glicéridos (MG, DG y TG)

Las condiciones y la metodología que se han utilizado para determinar el contenido de mono-, di-, tri-glicéridos está recogida en la norma europea EN 14105 y es un método válido para FAEEs obtenidos a partir de aceite de girasol.

Esta metodología se basa en la transformación del glicerol y de los mono, -di, tri-glicéridos en derivados silicatos más volátiles en presencia de piridina y N-metil-Ntrimetilsilitrifluoroacetato (mstfa).



Cada análisis tiene una duración de 40 minutos y se hacen 3 o 4 análisis por muestra.

En este caso, de este análisis también se obtiene un espectro, pero el estudio de los picos resulta más complicado. Se han de estudiar unos picos en concreto:

- Tricaprina: es el primero que ha de ser localizado. Se encuentra alrededor de los 20 min y puede estar representado por uno o dos picos.
- Butanotriol: Suele estar entre 4-5 min. Si en este intervalo hay más de un pico, se seleccionará el más representativo que será el más grande.
- Glicerina: Se encuentra en torno a 3,5 min. Es el pico inmediatamente al butanotriol.
- Monoglicéridos: Los picos correspondientes a los MG se encuentran justo antes de la tricaprina y son cuatro picos.
- Diglicéridos: Estos picos se encuentran entre 20 min y hasta que empieza la pendiente claramente representada en el espectro, que suele encontrarse entre 22 y 24 min.
- Triglicéridos: Estos picos corresponden a los de la pendiente. Se seleccionará desde el más grande de la subida hasta el más grande de la bajada.

La frontera entre unas sustancias y otras no suelen ser tan claras o marcadas como se ha descrito en los puntos anteriores. Por eso, de una misma muestra se hacen 3 o 4 análisis y luego se hace una media.

Una vez se han identificado todos los puntos, con la ayuda del programa GP Postrum y las normas descritas en EN 14105, se puede determinar el contenido de glicerol libre, glicerol total, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos.

*Hay que destacar que para realizar este tipo de cromatografía es necesario tener mucho cuidado con los reactivos que se utilizan para preparar las muestras, especialmente con la piridina. Es imprescindible el uso de bata, guantes y máscara. La ficha de seguridad de la piridina se encuentra en el Anexo P.



O. Normas que rigen los métodos de análisis

O.1 EN 14103

EN 14103:2003 (E)

1 Scope

The purpose of this European Standard is to determine the ester content of fatty acid methyl esters (FAME) intended for use as pure biofuel or as a blending component for heating and diesel fuels. It also allows to determine the linolenic acid methyl ester content.

It allows one to verify that the ester content of FAME is greater than 90 % (m/m) and that the linolenic acid content is between 1 % (m/m) and 15 % (m/m).

This method is suitable for FAME which contain methyl esters between C₁₄ and C₂₄.

2 Normative references

This European Standard incorporates by dated or undated reference, provisions from other publications. These normative references are cited at the appropriate places in the text, and the publications are listed hereafter. For dated references, subsequent amendments to or revisions of any of these publications apply to this European Standard only when incorporated in it by amendment or revision. For undated references the latest edition of the publication referred to applies (including amendments).

EN ISO 5508, *Animal and vegetable fats and oils - Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids (ISO 5508:1990)*.

3 Principle

Determination of the percentage of methyl esters of fatty acids present in the sample by gas chromatography according to EN ISO 5508 with internal calibration (methyl heptadecanoate).

Determination of the percentage of linolenic acid methyl ester present in the sample by gas chromatography according to EN ISO 5508.

4 Glassware

4.1 Screw-cap vials with PTFE-faced septa, 10 ml capacity.

4.2 Volumetric flask, 50 ml capacity.

4.3 Pipette, of 5 ml capacity, accurate to 0,02 ml.

5 Reagents

Use only reagents of recognized analytical grade, unless otherwise specified.

5.1 Heptane.

5.2 Methyl heptadecanoate of known purity (99 % minimum).

5.3 Methyl heptadecanoate, 10 mg/ml solution: accurately weigh approximately 500 mg of methyl heptadecanoate (5.2) in a 50 ml volumetric flask (4.2) and make up to mark with heptane (5.1).

6 Apparatus

Usual laboratory apparatus and, in particular, the apparatus described in EN ISO 5508.



EN 14103:2003 (E)

7 Sampling

Sampling is not part of the method specified in this European Standard. A recommended sampling method is given in EN ISO 5555 [1].

8 Preparation of the sample

Accurately weigh approximately 250 mg of sample in a 10 ml vial (4.1), then add 5 ml of methyl heptadecanoate solution (5.3) using a pipette (4.3).

9 Chromatographic analysis

Refer to EN ISO 5508 and to annex A which described, by way of indication, analysis conditions which may be used.

The chromatographic conditions (injected quantity, oven temperature, carrier gas pressure and split flow rate) shall be adjusted so as to correctly visualize the methyl ester peaks of the lignoceric (C_{24}) and nervonic ($C_{24:1}$) acids.

The integration shall be carried out as from the methyl myristate (C_{14}) peak up to that of the methyl ester in $C_{24:1}$ taking all the peaks into consideration, including the minor ones.

NOTE If some unknown peaks are found (others than saturated and mono-unsaturated FAME) between the linolenic acid ($C_{18:3}$) and the nervonic acid ($C_{24:1}$), presence of fish oil in the sample can be suspected.

10 Expression of results**10.1 Determination of ester content**

The ester C content, expressed as a mass fraction in percent, is calculated using the following formula:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{H7}}{A_{H7}} \times \frac{C_{H7} \times V_{H7}}{m} \times 100\%$$

where

$\sum A$ is the total peak area from the methyl ester in C_{14} to that in $C_{24:1}$;

A_{H7} is the peak area corresponding to methyl heptadecanoate;

C_{H7} is the concentration, in milligrams per millilitre, of the methyl heptadecanoate solution (5.3) being used;

V_{H7} is the volume, in millilitres, of the methyl heptadecanoate solution (5.3) being used;

m is the mass, in milligrams, of the sample.

NOTE 1 In the case of vegetable oils, the result of the calculation based on relative areas is considered to represent a percentage by mass.

NOTE 2 If the average of two determinations is higher than 100,8 % then discard the results and verify the experimental conditions as well as the purity of internal standard by using this method to determine the ester content of a commercial or prepared mixture.

Express the result to one decimal place.



EN 14103:2003 (E)

10.2 Determination of linolenic acid methyl ester

The linolenic acid methyl ester content L , expressed as a mass fraction in percent, is calculated using the following formula :

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{H27}} \times 100 \%$$

where

$\sum A$ is the total peak area from the methyl ester in C_{14} to that in $C_{24:1}$;

A_{H27} is the peak area corresponding to methyl heptadecanoate;

A_L is the peak area corresponding to linolenic acid methyl ester.

Express the result to one decimal place.

11 Precision

An interlaboratory test organized in 2000 at European level with the participation of eleven laboratories, each having carried out two determinations on each sample, gave the statistical results indicated in annex B.

11.1 Repeatability

The absolute difference between two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short time interval, shall not be greater than:

For ester content	1,6 % (m/m)
For linolenic acid methyl ester content	0,1 % (m/m)

more than once out of 20 determinations.

11.2 Reproducibility

The absolute difference between two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, shall not be greater than:

For ester content	3,1 % (m/m)
For linolenic acid methyl ester content (L)	$0,311 \times L + 0,02$ % (m/m)

more than once out of 20 determinations.



EN 14103:2003 (E)

12 Test report

The test report shall specify:

- all information necessary for the complete identification of the sample;
- the sampling method used if known;
- the test method used, with reference to this European standard;
- all operating details not specified in this European Standard, or regarded as optional, together with details of any incidents which may have influenced the test result(s);
- the test result(s) obtained, or if the repeatability has been checked, the final quoted result obtained.



O.2 EN 14105

EN 14105:2003 (E)

1 Scope

This European Standard specifies a method to determine the free glycerol and residual mono-, di- and triglyceride contents in fatty acid methyl esters (FAME) intended for addition to mineral oils. The total glycerol content is then calculated from the results obtained.

This method is suitable for FAME from rapeseed, sunflower, soybean oils but is not suitable for FAME produced from or containing coconut and palm kernel oils because of overlapping of peaks.

WARNING — The use of this method may involve hazardous equipment, materials and operations. This method does not purport to address to all of the safety problems associated with its use, but it is the responsibility of the user to search and establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

2 Principle

Transformation of the glycerol and of the mono- and diglycerides into more volatile silylated derivatives in presence of pyridine and of *N*-methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA).

Analysis of the silylated derivatives by gas chromatography on a short capillary column with thin film thickness, with an on-column injector or equivalent device, and flame ionization detection.

After a calibration procedure, the quantification is carried out in the presence of two internal standards:

- 1,2,4-butanetriol intended for the determination of the free glycerol;
- 1,2,3-tricaproylglycerol (tricaprin) intended for the determination of the glycerides (mono-, di- and tri-).

3 Reagents

Use only reagents of recognized analytical grade, unless otherwise specified.

3.1 *N*-methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA).

3.2 Pyridine, stored on molecular sieve.

3.3 *n*-Heptane.

3.4 1,2,4-Butanetriol, (Internal standard No.1).

3.5 1,2,3-Tricaproylglycerol (tricaprin), (Internal standard No.2).

3.6 Reference substances : glycerol, 1-monooleoylglycerol (monoolein), 1,3-dioleoylglycerol (diolein), 1,2,3-trioleoylglycerol (triolein), pure - GLC standard grade.

3.7 Internal standard No. 1 stock solution, 1 mg/ml.

Accurately weigh approximately 50 mg (to the nearest 0,1 mg) of 1,2,4-butanetriol (3.4) in a 50 ml volumetric flask (4.4) and make up to the mark with pyridine (3.2).

3.8 Internal standard No. 2 stock solution, 8 mg/ml.

Accurately weigh approximately 80 mg (to the nearest 0,1 mg) of 1,2,3-tricaproylglycerol (3.5) in a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2).



EN 14105:2003 (E)**3.9 Glycerol stock solution, 0,5 mg/ml.**

Accurately weigh approximately 50 mg (to the nearest 0,1 mg) of glycerol (3.6) in a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2). Using a pipette (4.7) transfer 1 ml of this solution into a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2).

3.10 Glyceride stock solution, 5 mg/ml.

For each reference glyceride, mono-, di- and triolein (3.6), accurately weigh approximately 50 mg (to the nearest 0,1 mg) in a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2).

3.11 Monoglycerides¹⁾, commercial mixture.

Made up of monopalmitoylglycerol (monopalmitin), monostearoylglycerol (monostearin) and of monooleoylglycerol (monoolein), present in quantities having an identical mass.

Prepare a stock solution of this mixture by weighing approximately 100 mg in a 10 ml volumetric flask (4.5) and make up to the mark with pyridine (3.2).

3.12 Calibration solutions

Prepare daily four calibration solutions by transferring into a series of vials (4.6) the volumes of stock solutions of reference substances (3.9 and 3.10) and of internal standards (3.7 and 3.8) given in Table 1, using microsyringes (4.8 and 4.9). The choice of the appropriate syringe shall be done according to Table 1. Do not use syringe at maximum capacity, but dispense the half volume twice (i. e.: in case of 100 µl dosing using a 100 µl syringe, load 50 µl twice). Be sure that needle and body of syringe are free from air bubbles, and measure volumes only by difference (i. e.: when dispensing 80 µl, fill syringe up to 100 µl and supply solution up to the 20 µl mark).

NOTE The silylated standard solutions are only stable one day.

Table 1 — Preparation of calibration solutions

Calibration solution	1	2	3	4	Syringe, µl
µl of glycerol solution	10	40	70	100	100
µl of monoolein solution	50	120	190	250	500
µl of diolein solution	10	40	70	100	100
µl of triolein solution	10	30	60	80	100
µl of internal std sol. No. 1	80	80	80	80	100
µl of internal std sol. No. 2	100	100	100	100	500

3.13 Carrier gas, hydrogen or helium.**3.14 Auxiliary gases:**

- air,
- hydrogen.

1) Products available commercially from SIGMA, reference 178-8 (for example). This information is given for the convenience of users of this European Standard and does not constitute an endorsement by CEN of these products.



EN 14105:2003 (E)

4 Apparatus

Usual laboratory apparatus and, in particular, the following.

4.1 Gas chromatograph, equipped with an on-column injector or equivalent device, a temperature-programmable oven and a flame ionization detector.

4.2 Capillary column, capable of being programmed up to 400 °C ("high temperature" type) for which the following characteristics are advised:

- 100 % dimethylpolysiloxane or 95 % dimethyl-5 % diphenyl polysiloxane stationary phase;
- length 10 m;
- internal diameter 0,32 mm;
- film thickness 0,1 µm.

4.3 Operating conditions

The chromatographic analysis conditions will be chosen taking into account the characteristics of the column being used and the type of carrier gas (hydrogen or helium). It is however recommended to observe an analysis time of about 30 min to ensure triglycerides elution.

By way of indication, an example of analysis conditions is described below:

- column temperature: 50 °C hold for 1 min, programmed at 15 °C/min up to 180 °C, programmed at 7 °C/min up to 230 °C, programmed at 10 °C/min up to 370 °C, final temperature hold for 5 min;
- detector temperature: 380 °C;
- carrier gas pressure (hydrogen): 80 kPa;
- volume injected: 1 µl.

4.4 Volumetric flask, 50 ml capacity.

4.5 Volumetric flasks, 10 ml capacity.

4.6 Screw-cap vials with PTFE-faced septa, 10 ml capacity.

4.7 Precision pipette, 1 ml capacity.

4.8 Microsyringe, 100 µl capacity.

4.9 Microsyringe, 500 µl capacity.

4.10 Microsyringe, 1 µl capacity specially designed for on-column operation.

4.11 Graduated cylinder, 10 ml capacity.

4.12 Analytical balance, with an accuracy of ± 0,1 mg.



EN 14105:2003 (E)

5 Procedure

5.1 Preparation and analysis of the calibration solutions

Using a microsyringe (4.8), add 100 µl of MSTFA (3.1) to each of the four calibration solutions (3.12), close hermetically the vials and shake vigorously and avoid contact with moisture. Store 15 min at room temperature, then add 8 ml of heptane (3.3) using a graduated cylinder (4.11).

Analyse 1 µl of each reaction mixture by gas chromatography under the conditions defined above (4.3). Each reaction mixture gives rise to two chromatographic analysis. Samples are stable for some hours after derivatisation.

5.2 Preparation and analysis of the commercial mixture of monoglycerides

Using microsyringes (4.8 and 4.9), transfer 200 µl of commercial mixture of monoglyceride dissolved in pyridine (3.11) and 100 µl of MSTFA (3.1) into a 10 ml vial (4.6). Avoid contact with moisture. Close hermetically the vial and shake vigorously. Store 15 min at room temperature, then add 8 ml of heptane (3.3). Analyse 1 µl of the reaction mixture by gas chromatography according to the conditions described above (4.3).

5.3 Sampling

Sampling is not part of the method specified in this European Standard. A recommended sampling method is given in EN ISO 5555 [1].

5.4 Preparation and analysis of the samples

Accurately weigh approximately 100 mg of homogenized sample in a 10 ml vial (4.6). Using a syringe (4.8 and 4.9), add 80 µl of internal standard N° 1 stock solution (3.7), 100 µl of internal standard No. 2 stock solution (3.8) and 100 µl of MSTFA (3.1). Avoid contact with moisture. Close hermetically the vial and shake vigorously. Store 15 min at room temperature, then add 8 ml of heptane (3.3). Analyse 1 µl of the reaction mixture by gas chromatography according to the conditions described in (4.3).

For each sample, two test portions are submitted to the derivatisation reaction and give rise, each one, to two chromatographic analyses. Samples are stable for some hours after derivatisation.

5.5 Identification

The analysis of the calibration solutions under the same operating conditions as those used for the analysis of the sample allows the identification of the peaks by comparison of the retention times. Due to the overlapping of the elution zones of the methyl esters and of the monoglycerides, it is therefore advised, in order to identify the monoglyceride peaks, to inject the commercial mixture composed of monopalmitine, monostearin and monooleine (3.11), the latter having been previously submitted to the derivatisation reaction (5.2).

A chromatogram of a rapeseed oil methyl ester sample, obtained under the operating conditions and preparation described above (4.3 and 5.4) is presented in annex C (Figures C.1 to C.4). The relative retention times corresponding to the different peaks to be integrated are given in Table 2.

Table 2 — Relative retention times of glycerol and glycerides

Compounds	RRT / IS 1	RRT / IS 2
Glycerol	0,75	
1,2,4-Butanetriol (IS 1)	1,00	
Monopalmitin		0,61
Monoolein, monolinolein, monolinolenin		0,68
Monostearin		0,69
Tricaprin (IS 2)		1,00
Diglycerides		1,19 to 1,30
Triglycerides		1,56 to 1,65



EN 14105:2003 (E)

5.6 Calibration

For each reference substance (monoolein, diolein and triolein), the study of the variation of weight ratio versus area ratio makes it possible to verify the linearity of the response and to work out a calibration function.

6 Expression of results

6.1 Integration of the peaks

The calibration functions given below (6.2 and 6.3) can only be used in the range of contents specified (Table 3).

Table 3

Compounds	Mass ratio (m/m _{int})	Content (%)
Glycerol	0,06 to 0,62	0,005 to 0,05
Monoglycerides	0,31 to 1,56	0,25 to 1,25
Diglycerides	0,06 to 0,62	0,05 to 0,5
Triglycerides	0,06 to 0,50	0,05 to 0,4

In each family of glycerides, there exist small peaks (see annex B), which have to be integrated and for which the calibration functions cannot be applied on account of their validity ranges. This method therefore calculates the percentage of mono-, di- and triglycerides (6.5) by summing the area peaks for each family, whereas in theory, it would be necessary to calculate the percentage of each glyceride peak taken individually.

It is advised to integrate jointly the two diglyceride peaks containing 36 atoms of carbon, major compounds of this family, an account of an insufficient resolution, which may induce quantification errors if the two peaks are integrated separately. The same integration procedure may be applied for the diglyceride peaks containing 34 atoms of carbons, and for the diglyceride peaks containing 38 atoms of carbon.

The presence of a double peak at the level of the glycerol retention time shall lead to the verification of the silylation stage, which is probably incomplete (presence of water in the samples).

6.2 Glycerol calibration function

The calibration function is given by the following expression, obtained from the experimental data using the linear regression method (see annex A for data evaluation) :

$$M_g/M_{int} = a_g (A_g/A_{int}) + b_g$$

where

M_g is the mass of glycerol (mg);

M_{int} is the mass of Internal standard No. 1 (mg);

A_g is the peak area of glycerol;

A_{int} is the peak area of the Internal standard No. 1.

a_g and b_g are constants coming from regression method for glycerol.

The calibration function can be regarded as acceptable only if the correlation coefficient, calculated according to annex A, is equal or higher than 0,95.



EN 14105:2003 (E)

6.3 Glycerides calibration function

The calibration functions are given by the following expressions, obtained from the experimental data using the linear regression method (see annex A for data evaluation):

$$M_m/M_{ai2} = a_m (A_m/A_{ai2}) + b_m$$

$$M_d/M_{ai2} = a_d (A_d/A_{ai2}) + b_d$$

$$M_t/M_{ai2} = a_t (A_t/A_{ai2}) + b_t$$

where

M_m, M_d, M_t are respectively the mass of monoolein, diolein and triolein (milligrams);

M_{ai2} is the mass of Internal standard No. 2 (milligrams);

A_m, A_d, A_t are the peak areas, respectively, of monoolein, diolein and triolein;

A_{ai2} is the peak area of the internal standard No. 2.

a_m and b_m are constants coming from regression method for monoglycerol;

a_d and b_d are constants coming from regression method for diglycerol;

a_t and b_t are constants coming from regression method for triglycerol.

The calibration function can be regarded as acceptable only if the correlation coefficient, calculated according to annex A, is equal or higher than 0,95.

6.4 Calculation of the percentage of free glycerol

Calculate the percentage (m/m) of free glycerol in the sample using the expression:

$$G = [a_g (A_g/A_{ai1}) + b_g] \times (M_{ai1}/m) \times 100$$

where

G is the percentage (m/m) of free glycerol in the sample;

A_g is the peak area of the glycerol;

A_{ai1} is the peak area of internal standard No. 1;

M_{ai1} is the mass of internal standard No. 1 (milligrams);

m is the mass of sample (milligrams).

a_g and b_g are constants coming from regression method for glycerol.

6.5 Calculation of the percentage of glycerides

Calculate the percentage (m/m) of the mono-, di- and triglycerides using the expressions:

$$M = [a_m (\sum A_m/A_{ai2}) + b_m] \times (M_{ai2}/m) \times 100$$

$$D = [a_d (\sum A_d/A_{ai2}) + b_d] \times (M_{ai2}/m) \times 100$$



EN 14105:2003 (E)

$$T = [a_1 (\Sigma A_d / A_{i2}) + b_1] \times (M_{i2} / m) \times 100$$

where

M, D, T are the mono-, di- and triglyceride percentage (m/w) in the sample;

$\Sigma A_{mi}, \Sigma A_{di}, \Sigma A_{ti}$ are the sums of the peak areas of the mono-, di- and triglycerides;

A_{i2} is the peak area of Internal standard No 2;

M_{i2} is the mass of Internal standard No 2 (milligrams);

m is the mass of sample (milligrams).

a_m and b_m are constants coming from regression method for monoglycerol;

a_d and b_d are constants coming from regression method for diglycerol;

a_t and b_t are constants coming from regression method for triglycerol.

6.6 Calculation of the percentage of total glycerol

Calculate the percentage (m/w) of total glycerol in the sample using the expression :

$$G_T = G + 0,255 M + 0,146 D + 0,103 T$$

where

G_T is the percentage (m/w) of total glycerol (free and bound) in the sample;

G is the percentage (m/w) of free glycerol in the sample;

M is the percentage (m/w) of monoglycerides in the sample;

D is the percentage (m/w) of diglycerides in the sample;

T is the percentage (m/w) of triglycerides in the sample.

6.7 Expression of results

All the contents are expressed in percentages (m/w), to the nearest 0,01 %.

7 Precision

7.1 Interlaboratory test

An interlaboratory test organized in 1988 at European level with the participation of eleven laboratories, each having carried out two determinations on each sample, gave the statistical results indicated in annex D.

7.2 Repeatability

The absolute difference between two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short time interval, shall not be greater more than once out of 20 determinations than :



EN 14105:2003 (E)

Table 4

For free glycerol	$r = 0,0538 .X + 0,0014$
For monoglycerides	$r = 0,119 .X + 0,004$
For diglycerides	$r = 0,060 .X + 0,004$
For triglycerides	$r = 0,1565 .X + 0,004$
For total glycerol	$r = 0,0687 .X + 0,004$
<i>X</i> being the mean value of the two results in question	
<i>r</i> in % (w/w).	

7.3 Reproducibility

The absolute difference between two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories by different operators using different equipment, shall not be greater more than once out of 20 determinations than :

Table 5



For free glycerol	$R = 0,5983 .X + 0,003$
For monoglycerides	$R = 0,124 .X + 0,133$
For diglycerides	$R = 0,192 .X + 0,025$
For triglycerides	$R = 0,2099 .X + 0,0641$
For total glycerol	$R = 0,4472 .X - 0,01$
<i>X</i> being the mean value of the two results in question	
<i>R</i> in % (w/w).	



P. Ficha de seguridad de la Piridina



Fichas Internacionales de Seguridad Química



PIRIDINA ICSC: 0323

PIRIDINA
 Azabenceno
 Azna
 C_5H_5N
 Masa molecular: 79.1


Nº CAS 110-86-1
 Nº RTECS UR8400000
 Nº ICSC 0323
 Nº NU 1262
 Nº CE 613-002-00-7

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Aitamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas vaporaire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fijos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICION			
• INHALACION	Tos, vértigo, dolor de cabeza, náuseas, jadeo, pérdida del conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	¡PUEDE ABSORBERSE! Enrojecimiento (para mayor información, véase inhalación).	Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Enrojecimiento, dolor.		Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Dolor abdominal, diarrea, vómitos, debilidad (para mayor información, véase inhalación).		Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes, ácidos fuertes, alimentos y piensos. Mantener bien cerrado, en lugar fresco y seco.	No transportar con alimentos y piensos. símbolo F símbolo Xn R: 11-20/21/22 S: (2)-26-28 Clasificación de Peligros NU: 3 Riesgos Subsidiarios NU: 5.1 Grupo de Envasado NU: II CE:	
		 	

VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE



ICSC: 0323		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	
Fichas Internacionales de Seguridad Química			
PIRIDINA		ICSC: 0323	
D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FÍSICO; ASPECTO Líquido higroscópico, incoloro, de olor característico.	VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.	
	PELIGROS FÍSICOS El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.	PELIGROS QUÍMICOS Por combustión, formación de humos tóxicos (aminas). La sustancia se descompone al calentarse intensamente o al arder, produciendo humos tóxicos de óxidos de nitrógeno y cianuro de hidrógeno. Reacciona violentamente con oxidantes y ácidos fuertes.	RIESGO DE INHALACIÓN Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.
	LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV (como TWA): 5 ppm; 16 mg/m ³ (ACGIH 1993-1994).	EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, al hígado y al riñón.	
PROPIEDADES FÍSICAS	Punto de ebullición: 115°C Punto de fusión: -42°C Densidad relativa (agua = 1): 0.98 Solubilidad en agua: Miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 2.0 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.73	Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.03 Punto de inflamación: 17°C (c.c.) Temperatura de autoignición: 480°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.7-10.6 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.65	
DATOS AMBIENTALES	Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.		
NOTAS			
Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. La alerta por el olor es insuficiente. Enjuagar la ropa contaminada con agua abundante (peligro de incendio).			
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-98 Código NFPA: H 2; F 3; R 0;			
INFORMACIÓN ADICIONAL			
FISQ: 3-173 PIRIDINA			
ICSC: 0323		PIRIDINA	
© CCE, IPCS, 1994			
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).		



Q. Reactor de lecho fijo

Para modelar los reactores de lecho fijo existen varios modelos de diferente grado de complejidad. Estos fueron estudiados y revisados por Froment (1970) Y Froment & Bischoff (1990) [19], quienes dividieron los reactores de lecho fijo en dos categorías principales:

- Modelos Pseudo-homogéneos, los cuales no tienen en cuenta los gradientes interfaciales, ni los intraparticulares. Tampoco tienen en cuenta la presencia de catálisis de una manera explícita.
- Modelos heterogéneos, los cuales tienen en cuenta los gradientes presentes y además presentan ecuaciones independientes para el líquido y el catalizador.

Así pues, en este estudio, se utilizará un modelo heterogéneo dimensional, que considere solo transporte por flujo de pistón, pero distingue entre la fase del fluido y del sólido. Para una reacción simple llevada a cabo en un tubo cilíndrico, las ecuaciones que modelan el proceso son:

Fluido:

$$-U_s \frac{dC}{dz} = k_g a_v (C - C_s^s) \quad (Q.1)$$

$$U_s \rho_B C_p \frac{dT}{dz} = h_f a_v (T_s^s - T) - 4 \frac{U}{d_t} (T - T_r) \quad (Q.2)$$

Sólido:

$$\rho_B r_A = k_g a_v (C - C_s^s) \quad (Q.3)$$

$$(-\Delta H) \rho_B r_A = h_f a_v (T_s^s - T) \quad (Q.4)$$

Condiciones límite:

$$C = C_0, \quad T = T_0 \quad a \quad z = 0 \quad (Q.5)$$

Estos experimentos se llevan a cabo en condiciones isotérmicas, por lo que las ecuaciones de transferencia de energía no se incluyen en el tratamiento del problema. De esta manera, basándose en las ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta las simplificaciones, se pueden escribir las ecuaciones del balance de masa (usadas para determinar las concentraciones de los reactivos) en función del tiempo de reacción en el interior del reactor:

$$-(r_T)_{\text{obs}} = \frac{dF_T}{dW_{\text{cat}}} = \frac{C_{T,e} dx_T}{\rho_R d\tau} \quad (Q.6)$$



Donde cada uno de estos términos y sus correspondientes unidades se especifican en la siguiente tabla:

Nombre	Término de la ecuación	Unidades
Tasa de triglicéridos que desaparecen en la reacción	$-(rT)_{\text{obs}}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Derivada de la conversión de triglicéridos respecto el tiempo de reacción	$\frac{dx_t}{d\tau}$	$\text{kg}_{\text{fluido}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{min}^{-1}$
Concentración de triglicéridos inicial	$C_{T,e}$	$\text{mol} \cdot \text{m}_{\text{fluido}}^3$
Densidad aparente	ρ_B	$\text{kg}_{\text{fluido}} \cdot \text{m}_{\text{fluido}}^3$

Tabla Q. 1 Términos de la ecuación del balance de masas.



R. Cálculo de coeficientes de difusión y viscosidad

R.1 Cálculo de los coeficientes de difusión

Para calcular los coeficientes de difusión se utiliza el método de takahashi, correlación que calcula el coeficiente a unas temperaturas y presiones dadas.

$$\frac{D_{AB} P}{(D_{AB} P)^+} = f(T_r, P_r) \quad (R.1)$$

Dónde D_{AB} es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), P es la presión (bar), T_r y P_r son la temperatura reducida y la presión reducida respectivamente y el superíndice + indica que los valores de presión bajos van a ser usados

Para estimar los valores de los coeficientes a presiones bajas se usa el método de Fuller, según el cual:

$$D_{AB} = \frac{0.00143 T^{1.75}}{P M_{AB}^{0.5} [(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}]^2} \quad (R.2)$$

Exp	T (K)	P (MPa)	T_r	P_r	DAB* (cm^2/s) a 0,1 MPa	$D_{AB}P/(DABP)^*$	D_{AB} a 25 MPa
1	423	25	1,00	3,36	0,000734	0,55	1,61546E-06
2	423	25	1,00	3,36	0,000734	0,55	1,61546E-06
3	423	25	1,00	3,36	0,000734	0,55	1,61546E-06
4	423	25	1,00	3,36	0,000734	0,55	1,61546E-06
5	453	25	1,07	3,36	0,000828	0,68	2,25175E-06
6	453	25	1,07	3,36	0,000828	0,68	2,25175E-06
7	453	25	1,07	3,36	0,000828	0,68	2,25175E-06
8	453	25	1,07	3,36	0,000828	0,68	2,25175E-06
9	473	25	1,12	3,36	0,000893	0,71	2,53574E-06
10	473	25	1,12	3,36	0,000893	0,71	2,53574E-06
11	473	25	1,12	3,36	0,000893	0,71	2,53574E-06
12	473	25	1,12	3,358	0,000893	0,71	2,53574E-06

Tabla R. 1 Coeficientes de difusión de los experimentos.



R.2 Cálculo de la viscosidad

P (MPa)	T(K)	Viscosidad		
		μP	kg/ms	g/(cm.s)
250	423	380	3,80E-06	3,80E-05
	453	325	3,25E-06	3,25E-05
	473	320	3,20E-06	3,20E-05

Tabla R. 2 Viscosidad del CO₂ a 25 MPa y varias temperaturas.

P (MPa)	T(K)	Viscosidad		
		cP	kg/ms	g/(cm.s)
250	423	1,33	1,33E-03	1,33E-02
	453	0,81	0,82E-03	0,82E-02
	473	0,61	0,61E-03	0,61E-02

Tabla R. 3 Viscosidad del etanol a 25 MPa y varias temperaturas.



Composición de la mezcla

Y_{CO_2}	0,75
------------	------

Y_{EtOH}	0,25
------------	------

Temperatura (K) Viscosidad (g/cm.s)

423	9,25E-04
-----	----------

453	7,28E-04
-----	----------

473	6,68E-04
-----	----------

Tabla R. 4 Viscosidad de la mezcla CO₂-etanol a 25 MPa.



S. Análisis cinéticos

S.1 Perfiles de concentración

A continuación se muestran los perfiles de las concentraciones de los productos y reactivos a lo largo del tiempo par a las temperaturas de 423K y 453K. (Extraídas del matlab)

T=423 K

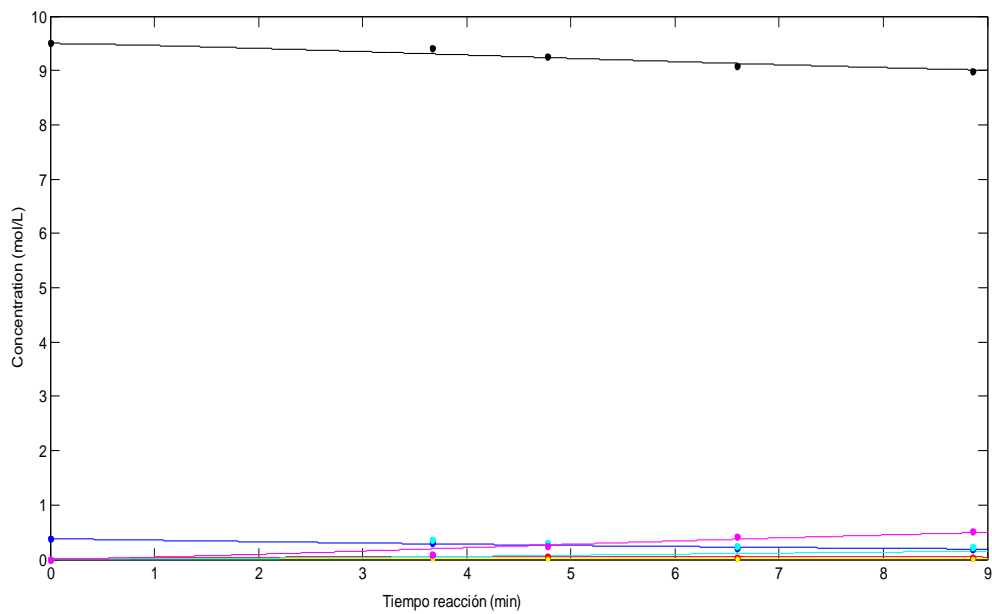


Tabla S. 1 Perfil de concentraciones a 423 K

T=453 K



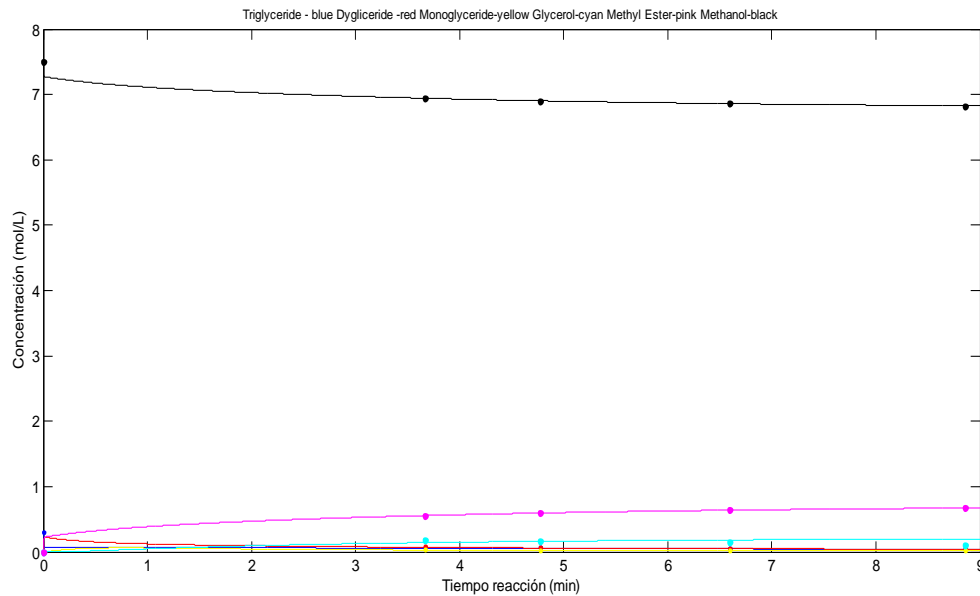


Tabla S. 2 Perfil de concentraciones a 453 K.

S.2 Códigos Matlab

A continuación se muestran los programas de Matlab creados para poder resolver el sistema:

1.

```
% DERV Función ejecutada por ode45.m
% k1, k2, k3, k4, k5, k6 - constantes cinéticas del sistema diferencial
%Triglicérido-1
%Diglicérido-2
%Monoglicérido-3
%Glicerol-4
%metil-ester -5
%metanol-6
function dC=deriv(t,C,flag,k1,k2,k3,k4,k5,k6)
dC(1)=0.5*(-k1*C(1)*C(6)+k2*C(5)*C(2));
dC(2)=0.5*(k1*C(1)*C(6)-k2*C(5)*C(2)-k3*C(2)*C(6)+k4*C(5)*C(3));
dC(3)=0.5*(k3*C(2)*C(6)-k4*C(5)*C(3)-k5*C(3)*C(6)+k6*C(5)*C(4));
dC(4)=0.5*(k5*C(3)*C(6)-k6*C(5)*C(4));
dC(5)=0.5*(k1*C(1)*C(6)-k2*C(2)*C(5)+k3*C(2)*C(6)-
k4*C(5)*C(3)+k5*C(3)*C(6)-k6*C(4)*C(5));
dC(6)=0.5*(-k1*C(1)*C(6)+k2*C(2)*C(5)-k3*C(2)*C(6)+k4*C(5)*C(3)-
k5*C(3)*C(6)+k6*C(4)*C(5));
dC=dC';
end
```



2.

```

%test de k
%limpiar todo
%clc

Cexp=[0.3 0.05388 0.04911 0.04754 0.04582;0 0.05487 0.05145 0.05537
0.04625;0 0.02465 0.02022 0.01849 0.01672;0 0.20383 0.20924 0.21061
0.21936;0 0.61151 0.62774 0.63184 0.65808;7.5 6.88849 6.87226 6.86816
6.84192];
Cexp=Cexp';
t1=[0 3.67 4.78 6.6 8.86];

%k0=[14.63; 36.4341;1.32;33.9528;4.62;1];
%k0=[1.4307; 15.4866;3.9085;29.557;4.6050;1.5724];
k0=[1.5093;20.9368;3.9085;15.6845;249.3535;90.2957];

kLB=zeros(6,1);
kUB=ones(6,1)*500;

OF=perfilConcs(k0);
options = optimset('LargeScale','off','TolCon',1e-
16,'MaxFunEvals',10000,'TolFun',1e-18,'Display','iter');
kopt = fmincon(@perfilconcs,k0,[],[],[],[],kLB,kUB,[],options);

[t,C]=perfilConcs2(kopt);

plot(t,C(:,1),'b-',t,C(:,2),'r-',t,C(:,3),'y-',t,C(:,4),'c-',t,C(:,5),'m-
',t,C(:,6),'k-
',t1,Cexp(:,1),'b.',t1,Cexp(:,2),'r.',t1,Cexp(:,3),'y.',t1,Cexp(:,4),'c.',t
1,Cexp(:,5),'m.',t1,Cexp(:,6),'k.');
```

% Gráfico de C(i)

```

xlabel('Time(min)')
ylabel('Concentration (mol/L)')
title('Triglyceride - blue Dyglyceride -red Monoglyceride-yellow Glycerol-
cyan Methyl Ester-pink Methanol-black')
```

3.

```

function [t,C]=perfilConcs2(k)

t=linspace(0,9,1200); % Vector distancia
Cini=[0.38 0 0 0 0 9.5]; % Valores iniciales de las variables Ci en el
punto t=0. no ponto t = 0

OPTIONS=odeset('AbsTol',1e-10,'RelTol',1e-10); % Alteración del valor de la
tolerancia

% método de RUNGE-KUTTA
% (función ODE45.m)
% Método de RUNGE-KUTTA. 'derv' es la función donde está descrita el sistema
% diferencial
[t,C]=ode45('derv',t,Cini,OPTIONS,k(1),k(2),k(3),k(4),k(5),k(6));

Cexp=[0.38 0.30211 0.26031 0.21222 0.19342;0 0.05943 0.04933 0.03650
```



```

0.02822;0    0.00185 0.00282 0.00489 0.00521;0    0.02872 0.08167 0.14033
0.16942;0    0.08617 0.24503 0.42100 0.50828;9.5 9.41383 9.25497 9.07900
8.99172];
Cexp=Cexp';
t1=[0 3.67 4.78 6.6 8.86];

```

4.

```

function OF=perfilConcs(k)

t=linspace(0,9,1200);
Cini=[0.38 0 0 0 0 9.5];
OPTIONS=odeset('AbsTol',1e-10,'RelTol',1e-10);

[t,C]=ode45('deriv',t,Cini,OPTIONS,k(1),k(2),k(3),k(4),k(5),k(6));

Cexp=[0.38 0.30211 0.26031 0.21222 0.19342;0    0.05943 0.04933 0.03650
0.02822;0    0.00185 0.00282 0.00489 0.00521;0    0.02872 0.08167 0.14033
0.16942;0    0.08617 0.24503 0.42100 0.50828;9.5 9.41383 9.25497 9.07900
8.99172];
Cexp=Cexp';
t1=[0 3.67 4.78 6.6 8.86];

yModeloT=[];
for i=1:6
    yModelo=interp1(t,C(:,i),t1)';
    yModeloT=[yModeloT yModelo];
end

matdifs=(yModeloT-Cexp).^2;
%weights=[1000 10000 10000 10 10 10];
%weights=[1000 10000 10000 10 10 1];
weights=[400 500 1000 33 100 1];
OF=sum(sum(matdifs).*weights);
end

```



T. Índice de Dow

INDICE DE INCENDIO Y EXPLOSION



Diagrama "A"

		Localización	Fecha
Planta	Unidad	A cargo de	
MATERIALES Y PROCESOS			
Materiales			
Catalizadores		Disolventes	
FACTOR MATERIAL (VER TABLA I, APENDICE A)			
1. RIESGOS GENERALES DEL PROCESO (VER TABLA II)	Penalización	Penalización usada	
FACTOR BASE	1,00	1,00	
A. Reacciones exotérmicas (Factor 0.30 a 1.25)			
B. Reacciones endotérmicas (Factor 0.20 a 0.40)			
C. Transferencia y manejo materiales (Factor 0.25 a 0.85)			
D. Unidades de proceso cerradas (Factor 0.30 a 0.90)			
E. Acceso			
F. Desagües (Factor 0.25 a 0.50)			
FACTOR DE RIESGOS GENERALES DEL PROCESO (F ₁)			
2. RIESGOS ESPECIALES DEL PROCESO			
FACTOR BASE	1,00	1,00	
A. Temperatura del proceso (Usar sólo una)			
1. Superior al punto de inflamación	0,30		
2. Superior al punto de ebullición	0,60		
3. Superior al punto de autoignición	0,75		
B. Presión baja (Inferior a la atmosférica)	0,50		
C. Operación en o cerca condiciones inflamabilidad			
1. Líquidos inflamables almacenados en tanques en el exterior	0,50		
2. Alteración del proceso o fallo de purga	0,30		
3. Siempre en condiciones de inflamabilidad	0,80		
D. Explosión de polvo (Factor 0.25 a 2.00) (Ver Tabla III)			
E. Presión (Ver Figura 2)			
F. Temperatura baja (Factor 0.20 a 0.50)			
G. Cantidad de material inflamable			
1. Líquidos o gases en procesos (Ver Figura 3)			
2. Líquidos o gases almacenados (Ver Figura 4)			
3. Sólidos combustibles almacenados (Ver Figura 5)			
H. Corrosión y erosión (Factor 0.10 a 0.75)			
J. Fugas por uniones y empaquetaduras (Factor 0.10 a 1.50)			
K. Uso de calentadores con llama abierta (Ver Figura 6)			
L. Sistema intercambio térmico con aceite caliente (Factor 0.15 a 1.5) (Ver Tabla IV)			
M. Compresores, bombas y equipos rotativos	0,50		
FACTOR DE RIESGOS ESPECIALES DEL PROCESO (F ₂)			
FACTOR DE RIESGO DE LA UNIDAD (F ₁ x F ₂ = F ₃)			
INDICE DE INCENDIO Y EXPLOSION (F₃ x MF) = IIE			

Figura T. 1 Índice de DOW





Bibliografía

- [1] MILARIUM.COM, INGENIERÍA CIVIL Y MEDIOAMBIENTE.
[<http://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Biocombustibles/Biodiesel.asp>,
Diciembre 2011]
- [2] VUJICI DJ. ET AL., *Kinetics of Biodiesel from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst*. Fuel, 2010.
- [3] TRANSESTERIFICACIÓN, Lunes 17 de Noviembre 2008,
[<http://quimorg2.blogspot.com/2008/11/transesterificacin.html>, Diciembre 2011]
- [4] BRAKE, C. *Prozes simulationals Werkzeug für die Prozessanalyse und-optimierung. Der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg. Zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur*. Seiten 16 bis 22.
- [5] DIETER RICHTER. *Phasenverhalten und Viskosität in Systemen aus Triglyceriden, Wassertoff, Kohlendioxid, Propan und Dimethylether. Der technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur*.
- [6] DAN GEANA, RUDOLF STEINER. *Calculation of phase equilibrium in supercritical extraction of C54 triglyceride (Rapeseed oil)*. *The journal of supercritical fluids*, 1995, 8, 107-118.
- [7] ZER-RAN TU, BHAJMOHAN SINGH AND SYED S.H.RIZVI. JOHN AZOLLWEG. *Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, triglycerides and fats and oils in supercritical carbon dioxide*. *The journal of supercritical fluids*, 1994, 7, 51-59
- [8] WEISE WU, JIE KE AND MARTYN POLIAKOFF. *Phase boundaries of CO₂+Tolueno, CO₂+acetone and CO₂+ethanol at high temperatures and high pressure*. *J.Chem.Eng.Data* 2006, 51, 1398-1403.
- [9] K. ABAROUDI, F.TRABELSI, AND F. RECASENS. *Screening of cosolvents for a supercritical fluid: a fully predictive approach*. *AIChE Journal*, March 2002; Vol.48, No.3.
- [10] Databank EOS-LITR de Aspen Plus.
- [11] ALTHOUSE, P.M., TRIEBOLD, H.O. *Ind.Eng.Chem.* 1944, 16, 605
- [12] POOL, W.O., RALSTON, A.W. *Ind.Eng.Chem.* 1942, 34, 1104
- [13] PERRY, E.S., WEBER, W.H., DAUBERT, B.F.J. *Am.Chem.Soc.* 1949,71,3720
- [14] MATHIAS, P.M., COPEMAN, T.W., PRAUSNITZ, J.M. *Fluid Phase Equil.* 1986, 29, 545



- [15] ROBERT C. REID, JOHN M. PRAUSNITZ, BRUCE E. POLING. *The properties of Gases & liquids*, New York: McGraw-Hill 4th Edition. P.12-135
- [16] ZER-RAN YU, BHAJMOHAN SINGH ANS SYED S.H. RIZVI. JOHN A. ZOLLWEG. *Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, triglycerides and fats and oils in supercritical carbón dioxide*. The journal of supercritical fluids, 1994, Vol.7, 51-59
- [17] SANTANA A., RAMIREZ E., RECASENS F., LARRAYOZ M.A. *Phase Equilibria Study of Sunflower oil tranesterification using Supercritical Alcohols with carbon dioxide as Cosolvent*. 12thEuropean Meeting on Supercritical Fluids, Graz (Austria) p.121. 2010.
- [18] REVISTA INGENIERÍA UNIVALLE. *Resinas ácidas como catalizadores de la adición nucleofílica de diferentes alcoholes a ésteres grasos epoxilado*. [http://revistaingenieria.univalle.edu.co/descargar.php?articulo=inymcepe_v6_n2_a1.pdf, Diciembre 2011]
- [19] G.F., FROMENT Y K.B., BISCHOFF. *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: Wiley, 1979

