

Universidad de Matanzas
Sede “Camilo Cienfuegos”
Facultad de Ciencias Técnicas
Departamento de Química e Ingeniería Química



TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Determinación preliminar de los parámetros fundamentales de operación para el reactor BIO100 en la EEPF “Indio Hatuey”.

Autor: Alberto Luis Rodríguez Díaz

Tutor: MsC. Luis Cepero Casas

Profesores Consultantes: DrC. Mario Yll Lavín

MsC. Ariel García Cru

Matanzas, 2017

NOTA DE ACEPTACIÓN

Presidente del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del Tribunal

Calificación

Ciudad, fecha

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

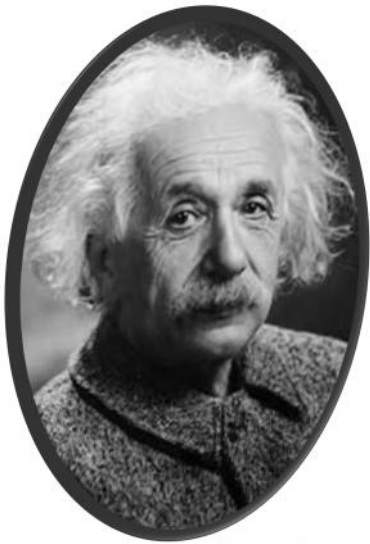
Yo, Alberto Luis Rodríguez Díaz declaro que soy el único autor del presente trabajo y autorizo a la Universidad de Matanzas y la Estación Experimental de Pastos y Forrajes “Indio Hatuey”, a que hagan uso parcial o total del mismo, con la finalidad que estimen conveniente.

Nombre y Apellidos

Firma

PENSAMIENTO

No intente convertirse en un hombre de éxito, sino más bien intente convertirse en un hombre de principios.



A. Einstein

DEDICATORIA

A mis padres Maritza y Luis Alberto que aunque no estén físicamente siempre los llevo en mi corazón.

A mi hermano Gabriel, porque es el principal motivo por el cual estoy en el lugar que estoy hoy.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradecer a mi hermano por tener paciencia los meses que estuve por completo dedicado a la tesis.

A Inés y Dairon por acogerme con mucho cariño y apoyarme en todo momento.

A toda mi familia en general por estar siempre al pendiente.

A Nanci, Yudit por ayudarme con los experimentos, sobre todo con la limpieza de la cristalería, y al resto de los trabajadores de la EEPF “Indio Hatuey”.

A mis tutores y todos los profesores que ayudaron tanto directa como indirectamente en la realización de la tesis.

A mis amigos por apoyarme y hacerme sentir mejor en esos momentos en que solo pensaba en los días que me faltaban.

A mis compañeros de clase por enseñarme a ser mejor cada día.

A todas aquellas personas que no creían en mí, muchas gracias por haberme enseñado que la creencia en otros es la incapacidad de hacer las cosas por sí mismos.

A todos ustedes, Muchísimas Gracias.

RESUMEN

En los últimos años el cultivo de plantas de *Jatropha curcas* para la elaboración de biodiesel en Cuba viene en aumento como una opción económicamente factible para sustituir las necesidades energéticas de la producción de alimento en el medio rural cubano y los combustibles fósiles que tanto afectan el medio ambiente. De ahí que la presente investigación vaya ostentada a la determinación de los mejores parámetros que influyan en la conversión del reactor BIO100 que está situado en la Estación Experimental de Pastos y Forrajes “Indio Hatuey” de la provincia de Matanzas con el fin de alcanzar volúmenes de biodiesel superiores a los ya obtenidos, y de esta forma satisfacer las necesidades de combustible de la maquinaria agrícola presente en el centro. Para la determinación de estos parámetros se realiza un diseño de experimento factorial de 2^k para calcular la significación entre las variables temperatura de reacción y relación molar alcohol: aceite y una tabla de influencia del tiempo en la conversión de triglicéridos por el método de incrementos finitos para el proceso de obtención de dicho biocombustible por el método de transesterificación. Luego se propondrán acciones en función del grupo de valores que permita el aumento de la conversión de aceite de *Jatropha curcas* en biocarburante.

ABSTRACT

In the last years the cultivation of plants of *Jatropha curcas* for the biodiesel elaboration in Cuba comes in increase like an economically feasible option to substitute the energy necessities of the food production in the cuban rural means and the fossil fuels that so much affects the environment. With the result that the present investigation goes shown to the determination of the best parameters that they influence in the conversion of the reactor BIO100 that is located in the Estación Experimental de Pastos y Forrajes "Indio Hatuey" of the county of Matanzas with the purpose of already reaching volumes of superior biodiesel to those obtained, and this way to satisfy the necessities of fuel of the machinery agricultural present in the center. For the determination of these parameter is carried out a design of factorial experiment 2^k to calculate the significance between the variable: reaction temperature and relationship molar alcohol: oil and a chart of influence of the time in the triglycerides conversion for the method of finite increments for the process of obtaining of this biofuel for the transesterificación method. Then they will intend actions in function of the group of values him to allow the increase of the conversion of oil of *Jatropha curcas* in biofuel.

Tabla de Contenidos

Introducción.....	1
Capítulo 1. Revisión Bibliográfica	3
1.1 Características de la <i>Jatropha curcas</i>	3
1.1.1 Hábitat de la <i>Jatropha curcas</i>	4
1.1.2 Usos de la <i>Jatropha curcas</i>	5
1.2 El Biodiesel. Perspectivas de la producción de biodiesel a partir de biomasa en el mundo.....	7
1.2.1 Ventajas del uso de los biocombustibles. Principales propiedades del biodiesel.	7
1.2.2 Métodos de obtención de biodiesel.....	11
1.2.3 Variables que afectan significativamente la reacción de transesterificación.....	15
1.3 Cinética de la reacción de transesterificación.....	22
1.3.1 Clasificación de las reacciones químicas.....	23
1.3.2 Orden de reacción.....	24
1.4 Reactores utilizados en la industria para la producción de biodiesel.	25
1.4.1 Procesos continuos.	25
1.4.2 Proceso discontinuo o batch.	25
Capítulo 2. Materiales y Métodos.....	28
2.1 Descripción del proceso tecnológico.....	28
2.2 Reactor BIO100	30
2.2.1 Descripción técnica.....	30
2.2.2 Componentes e instrumentación	31
2.2.3 Características de operación.....	31
2.3 Caracterización físico química del aceite y el biodiesel	32
2.5 Determinación de los mejores parámetros de operación	37
2.5.1 Realización del diseño de experimentos.....	37
Metodología para realizar un experimento.....	38
Diseño factorial.....	39
2.5.2 Influencia del tiempo en la conversión del reactor.....	42
Capítulo 3. Análisis de los resultados.....	46
3.1 Caracterización físico química del aceite de <i>Jatropha curcas</i>	46
3.2 Cálculo de los parámetros que determinen las mejores conversiones	47

3.2.1 Cálculo de los parámetros: relación molar y tiempo por un diseño de experimentos.	48
3.2.2 Influencia del tiempo en la conversión del reactor.....	54
3.3 Estudio técnico económico	57
Conclusiones.....	58
Recomendaciones	59
Bibliografía.....	60

Introducción

La puesta en alerta de nuestra sociedad por el calentamiento global y la destrucción de la capa de ozono contribuye a la necesidad de sustituir de forma gradual la utilización de los combustibles fósiles por otras fuentes de energía alternativa que sean renovables con la meta de disminuir las emisiones de gases invernaderos. Una de las alternativas más esgrimidas en los últimos tiempos es la biomasa. Esta es un componente muy importante de la energía que actualmente se consume en el mundo. Una de sus principales utilidades es la producción de biocombustibles tales como el bioetanol y el biodiesel. Muchos países desarrollados incrementan el uso de estos recursos renovables con el fin de reducir las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y respetar así los convenios que se adquieren en el marco del protocolo de Kyoto (European Union, 2008).

Dentro de los muchos países que acogen estas nuevas técnicas renovables se encuentra Cuba donde la producción agropecuaria tiene la labor de encontrar un modelo que permita reducir a toda costa la utilización de los combustibles fósiles que tanto se necesitan para el desarrollo de la agricultura. Varias instituciones cubanas con la colaboración brasileña trabajan con alternativas para llevar a cabo esta tarea. Una de ellas es el proyecto BIOMAS-CUBA que se centra en la gasificación de la biomasa y la producción de biogás y biodiesel.

Este proyecto tiene un impacto importante en la matriz energética del país. De forma integral no solamente aspira a producir biodiesel sino también a optar por la utilización íntegra de todos los coproductos obtenidos en los procesos de elaboración. Es interés del país elaborar un programa nacional, con la participación de varias entidades, coordinadas por la empresa Labiofam, donde se aspira a producir más de 90 000 toneladas de biodiesel que van a sustituir una cantidad equivalente del diesel del Ministerio de la Agricultura. Lo cual incurrirá en el 50% del combustible utilizado por este y en un 8% de la matriz energética de Cuba según el Msc. Luis Cepero Casas.

Existen varias zonas del país que implementan este proyecto de producción de biodiesel entre estas el antiguo CAI “España Republicana” donde se encuentra la Estación Experimental de Pastos y Forrajes (EEPF) “Indio Hatuey” de la provincia

de Matanzas. La empresa adquirió un reactor de la serie BIO de 100 litros para adentrarse en las nuevas tecnologías de producción de biodiesel. Según el fabricante a las condiciones de operación, temperatura 90°C y presión 1.0 atm del BIO100 se obtienen rendimientos por encima del 90%. La puesta en práctica de dicho reactor bajo las condiciones establecidas por el fabricante no conduce a los rendimientos garantizados. La duda enmarcada por el bajo rendimiento del equipo hizo que se decidiera realizar un estudio del comportamiento del mismo en el reactor, bajo las mismas condiciones, con aceite de *Jatropha curcas*. La empresa decide hacer un análisis el cual se basa en corridas experimentales con volúmenes de aceite diferentes bajo las mismas condiciones de operación donde se obtienen rendimientos por debajo al garantizado por el fabricante.

Con el fin de encontrar nuevas rutas que permitan incrementar la conversión, y a su vez el rendimiento del reactor BIO100 se formula el siguiente problema científico:

Problema científico: ¿Será posible aumentar el rendimiento del reactor BIO100 instalado en la EEPF “Indio Hatuey”?

Hipótesis: Con una combinación adecuada de los parámetros de operación determinantes en el proceso, se podrán alcanzar niveles superiores de rendimiento en este reactor.

Objetivo General: Determinar de forma preliminar los parámetros fundamentales de operación para el reactor BIO100 en la EEPF “Indio Hatuey”.

Objetivos Específicos:

-) Establecer los parámetros de operación que más influencia tienen en el rendimiento del proceso de obtención de biodiesel en un reactor experimental.
-) Determinar los parámetros de operación que más influencia tienen en el rendimiento del proceso de obtención de biodiesel en un reactor experimental.
-) Determinar la variación de la conversión de aceite en función del tiempo de reacción.

Capítulo 1. Revisión Bibliográfica

En el actual capítulo se propone realizar una búsqueda de la información existente relacionada con el tema que aborda la tesis. Esta revisión bibliográfica muestra una panorámica acerca de la planta oleaginosa *Jatropha curcas*, características y utilización en la fabricación de biocombustibles. Además se aborda la producción de biodiesel, métodos y tecnologías de obtención, ventajas de su utilización y la importancia que tiene la sustitución de este biocarburante por el diesel convencional. También se realiza un estudio de los diferentes parámetros que pudieran afectar la reacción de obtención de este biocombustible.

1.1 Características de la *Jatropha curcas*.

La *Jatropha curcas* (**Figura 1.1**) es un arbusto perteneciente a la familia de las Euphorbiaceae, comprende aproximadamente 8000 especies, pertenecientes a 321 géneros. Pertenece a la tribu Joannesieae de Crotonoideae en la familia Euphorbiaceae y contiene aproximadamente 170 especies conocidas. (Dehgan B. y Webster G., 1979). Dicha planta tiene muchas cualidades y usos significativos, adquiriendo por lo tanto un potencial considerable. Entre los usos más significativos se encuentra su utilización para la producción de sustancias de valor agregado entre los que se destaca el biodiesel. Es una planta que a pesar de tener muchas proteínas contiene sustancias tóxicas como los phorbol-ésteres, por lo que es imposible su utilización como alimento animal.

Figura 1.1 Frutos y semillas de la *Jatropha curcas*.



Fuente: Silitonga, A.; Atabani, A., *et al.* (2011) A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Science Direct.

1.1.1 Hábitat de la *Jatropha curcas*.

Es nativa de la zona tropical de América Central, pero actualmente aparece en muchas zonas tropicales y subtropicales de África y Asia. En Cuba existen dos zonas de plantaciones de esta planta oleaginosa, en San José situado al sur este de la Habana y en la región semiárida de la franja costera sur de la provincia de Guantánamo. Es atacada por pocas plagas y enfermedades y crece en una amplia gama de precipitaciones, desde 200 a más de 1500 mm por año. Es fácil de establecer, crece con relativa rapidez y es resistente, siendo tolerante a la sequía. Contribuye a la mejora del medio ambiente a través de la recuperación de tierras, control de la erosión, fertilidad de los suelos, la reducción del consumo de leña y por tanto de la disminución de la tasa de deforestación. (Heller J. 1996). El autor del presente trabajo considera que las razones antes expuestas son la principal causa del interés de las industrias por la utilización de esta planta como principal materia prima en la producción de biodiesel.

Figura 1.2 Hábitat de la *Jatropha curcas* según las condiciones climáticas más favorables.



Fuente: García, I. (2016). Optimización de las condiciones de reacción en la obtención de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha Curcas*. Reacción en una etapa. Universidad de La Laguna.

1.1.2 Usos de la *Jatropha curcas*.

Varias partes de la planta son de valor medicinal. Su madera y frutos son utilizadas para numerosos fines, entre ellos la producción de combustible, utilizados en motores móviles o estacionarios para el bombeo de agua, la molienda del grano, el transporte, la generación de electricidad, la cocción de alimentos, iluminación y calefacción. Además ella por si misma impacta positivamente en la sociedad reduciendo la pobreza en zonas rurales mediante el fomento de las actividades económicas debido a la construcción de industrias para la fabricación de jabón, medicamentos, lubricantes, productos químicos, fertilizantes e insecticidas. Económicamente la siembra de esta planta reduce el consumo de combustibles importados para la vida rural, incidiendo indirecta y positivamente en la elevación del producto interno bruto (PIB). Desde el punto de vista agronómico uno de los residuales generados en la extracción de biodiesel, la torta de prensado, pudiera ser utilizado en la fijación de nitrógeno en los suelos y con ello otras plantas sembradas por el hombre que así lo necesiten, lo cual disminuye los gastos por concepto del uso de los fertilizantes químicos. (Heller J. 1996)(**Figura 1.3**).

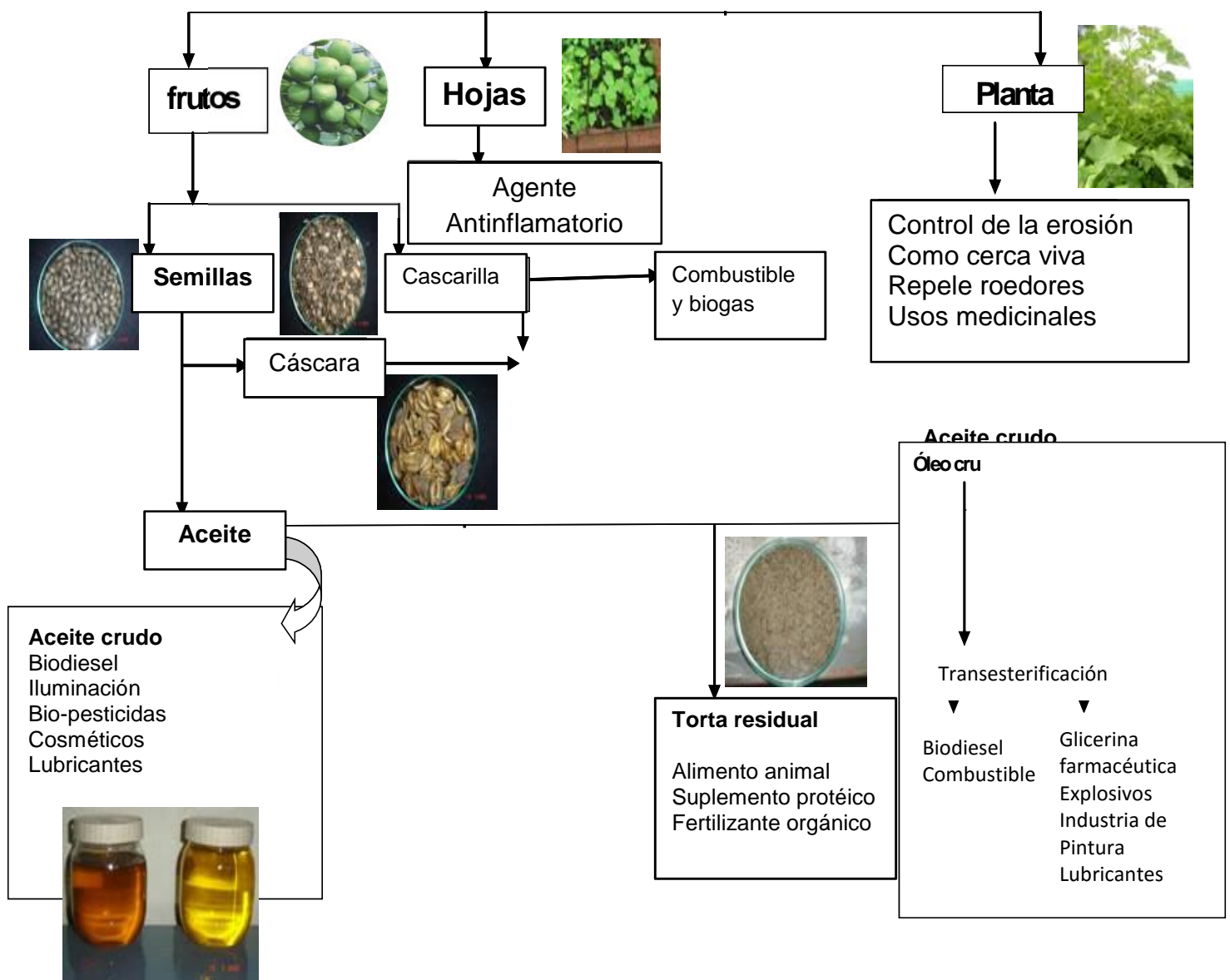
En la producción de biodiesel es posible obtener además como subproducto glicerol (64.3 litros de glicerol/ ha. de *Jatropha*). Las aplicaciones más significativas están relacionadas con la industria farmacéutica, industria alimenticia, así como la industria cosmética. (Sotolongo, J. A., et al. 2007).

El diesel es un hidrocarburo que contiene de 8 a 10 átomos de carbono por molécula, pero en el aceite de *Jatropha* es de 16 a 18. Así pues, el núcleo del aceite es por mucho más viscoso que la gasolina, la viscosidad del aceite de *Jatropha* en bruto es de aproximadamente 48.956 cSt (a 38.1°C), mientras que el diesel de petróleo es 4.438 cSt y tiene una menor calidad de ignición debido al número de Cetano. Por esta razón, la utilización del aceite en los motores a diesel directamente no se ha puesto en práctica durante mucho tiempo. Este reduce su viscosidad y aumenta su número de Cetano. Sin embargo, esto requiere una inversión considerable y en la actualidad no es rentable. Por esta razón el aceite de *Jatropha curcas* ahora es tres veces más caro que los combustibles de hidrocarburo. (Openshaw, K. 2000). Los

Capítulo 1. Revisión Bibliográfica

principales ácidos de la *Jatropha* son el oleico y linoleico. La *Jatropha* cubana tiene un contenido de ácido linoleico superior al oleico. (Martínez, J. *et al.* 2006). La utilización general, según el concepto de biorefinería, de todas las fracciones generadas en la producción de biodiesel es requisito para la economía y la sostenibilidad del proceso, y para la explotación racional de las materias primas. (Turmuzi, M. *et al.* 2004).

Figura 1.3 Usos de la *Jatropha curcas*.



Fuente: Om, N., (2008). Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*): Estudo teórico e experimental. Universidad Federal de Río de Janeiro. Brasil

1.2 El Biodiesel. Perspectivas de la producción de biodiesel a partir de biomasa en el mundo.

El biodiesel se define como un conjunto de ésteres metílicos de ácidos grasos y un carburante sintético, ecológico y líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales vírgenes o recicladas, mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación entre otros, y que se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del petrodiesel o gasóleo obtenido del petróleo, posee grandes ventajas medioambientales, por ser un combustible de origen vegetal al 100% de pureza. Su uso representa una excelente opción desde el punto de vista ecológico al reducir las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y la dependencia de fuentes de energía no renovables por eso actualmente tiende a usarse como mezcla.

La mayoría de este biodiesel producido en el mundo es proveniente de aceites de colza en Europa y Canadá, y aceite de soja en Estados Unidos (Andersen y Weinbach, 2010). En Colombia, la principal materia prima para la producción de biodiesel es el aceite de palma, pues cuenta con más de 300 000 hectáreas sembradas en palma de aceite y cinco plantas productoras de biodiesel (Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, 2012). Es destacable la elaboración de biodiesel a partir de materias primas alternativas tales como los residuos grasos animales y aceites de fritura usado, utilizadas principalmente en países como Canadá, México e Irlanda (Atabani, *et al.*, 2012), estas son una materia prima ideal a bajo costo, ya que normalmente el biodiesel se obtiene de aceites vegetales que representan el 85% de los costos de producción (Tejada, Tejada, *et al.*, 2013).

1.2.1 Ventajas del uso de los biocombustibles. Principales propiedades del biodiesel.

Los biocombustibles enmarcan muchas ventajas en cuanto a economía, sociedad, sostenibilidad ambiental, entre otras, algunas de las más reconocidas se muestran a continuación según Ribeiro, L. (2007):

-) Es un combustible que no daña el medioambiente.

No daña el medio ambiente por ser un combustible de origen vegetal en su estado 100% puro. Su uso en el referido estado sería completamente inocuo con nuestro medio.

Para poder usarse se deben efectuar unas pequeñas modificaciones técnicas en los motores diésel, como: cambiar el compuesto de la goma y/o cauchos de los manguitos y latiguillos del circuito del combustible. Ello es debido a que el biodiésel tiene la particularidad de disolver la goma. Desde los años 90, casi todos los fabricantes de vehículos (principalmente marcas alemanas), ya han sustituido dichos conductos fabricados con materiales plásticos o derivados, que el Biodiésel 100% puro no los disuelve.

) Se produce a partir de materias primas renovables.

El Biodiésel se produce a partir de aceites vegetales, vírgenes y reciclados. El aceite vegetal virgen se extrae de la semilla cultivada dejando atrás la harina de semilla que puede usarse como forraje animal. El aceite es refinado antes de incorporarlo al proceso de producción del biodiesel. Aunque existen más de trescientos tipos de oleaginosas, las más comunes en la producción de biodiésel son la colza, la soja, el girasol y la palma.

Los aceites reciclados proceden de la recogida de sectores como la hostelería, alimentarios, cocinas domésticas, etc.

Con el reciclaje de los aceites usados, evitamos su vertido, salvaguardando la contaminación de las aguas subterráneas, fluviales y marinas, así como la vida que en ellas habita. Y evitamos su uso en la alimentación animal.

Con los aceites vegetales, se contribuye de manera significativa al suministro energético sostenible, lo que permite reducir la dependencia del petróleo, incrementando la seguridad y diversidad en los suministros, así como el desarrollo socioeconómico del área rural y la conservación de nuestro medio ambiente.

) No contiene prácticamente nada de azufre. Evita las emisiones de SO_x (lluvia ácida o efecto invernadero).

El Biodiésel no contiene azufre, agente que se encuentra en el gasóleo por su poder de lubricación.

En la actualidad los modernos gasóleos bajos en azufre, por su proceso de desulfuración pierden el poder de lubricación, incrementando el ruido y desgaste de los motores.

Las compañías petroleras deben por este motivo agregar aditivos químicos y sintéticos al gasóleo para mitigar esa anomalía. Mejora la combustión, reduciendo claramente emisiones de hollín (hasta casi un 55% desapareciendo el humo negro y olor desagradable).

Dado que la molécula de biodiésel aporta, por unidad de volumen, más átomos de oxígeno que lo que aporta el mismo volumen de gasóleo convencional, la presencia de inquemados es menor por lo que en su composición hay menos moléculas de carbono elemental (hollín) y menos de monóxido de carbono (CO).

-) Produce, durante su combustión menor cantidad de CO₂ que el que las plantas absorben para su crecimiento (ciclo cerrado de CO₂).

El dióxido de carbono CO₂ que emite a la atmósfera el biodiesel durante la combustión es neutro, ya que es el mismo que capta la planta oleaginosa utilizada para extraer el aceite durante su etapa de crecimiento. Con lo cual, la combustión de biodiesel no contribuye al efecto invernadero, es neutra y ayuda a cumplir el protocolo de Kyoto.

-) No contiene ni benceno, ni otras sustancias aromáticas cancerígenas.

El biodiesel, como combustible vegetal no contiene ninguna sustancia nociva, ni perjudicial para la salud, a diferencia de los hidrocarburos, que tienen componentes aromáticos y bencenos (cancerígenos). La no emisión de estas sustancias contaminantes disminuye el riesgo de enfermedades respiratorias y alergias.

-) Es fácilmente biodegradable, y en caso de derrame y/o accidente, no pone en peligro ni el suelo ni las aguas subterráneas.

Es biodegradable (aproximadamente 21 días), su origen vegetal lo hace compatible con la naturaleza y la ausencia de compuestos químicos y sintéticos lo hace inocuo con nuestro medio.

-) No es una mercancía peligrosa (el punto de inflamación se encuentra por encima de 110° C).

Tiene su punto de inflamación por encima de 110° C, por eso no está clasificado como mercancía peligrosa, siendo su almacenamiento y manipulación segura.

-) Posee un alto poder lubricante y protege el motor reduciendo su desgaste así como sus gastos de mantenimiento.

Por ser su origen los aceites vegetales, tiene un alto poder de lubricación, alargando la vida de los motores, reduciendo el ruido en los mismos, así como notablemente abaratando los costes de mantenimiento.

Así mismo como característica del biodiesel, cabe reseñar el poder detergente, que mantiene limpios los sistemas de conducción e inyección del circuito de combustible de los motores.

-) Es el único combustible no contaminante alternativo a los motores de gasóleo convencional.

El biodiesel, es el único combustible renovable alternativo en los motores diesel. Por su composición, es inofensivo con el medio, es neutro con el efecto invernadero, y es totalmente compatible para ser usado en cualquier motor diésel, sea cual sea su antigüedad y estado.

Entre las propiedades más significativas del biodiesel expresa (Vicente, 2012) se encuentran:

-) **Índice de saponificación:** El índice de saponificación representa los miligramos de hidróxido necesarios para saponificar un gramo de biodiesel. El índice de saponificación se relaciona con el peso molecular promedio de la muestra y depende fundamentalmente de la materia prima (aceite) utilizada en el proceso de transesterificación y no de las

condiciones en que se haya llevado a cabo el mismo. Efectivamente, los ácidos que están presentes en los triglicéridos y en los ésteres alquílicos son los mismos, ya que durante la reacción sólo se produce el cambio de glicerina por el alcohol utilizado. En consecuencia, el peso molecular promedio no cambia de manera significativa y, lógicamente, no se producen cambios en el índice de saponificación de los ésteres metílicos respecto al aceite de partida.

-) **Índice de yodo:** El índice de yodo se mide como el yodo adsorbido en gramos por cada 100 g de muestra, y se relaciona con el nivel de insaturación presente en el aceite, es decir, cuanto mayor sea el contenido en insaturaciones más elevado es el índice de yodo. Este parámetro, por tanto, depende del aceite vegetal de origen y, en consecuencia, el biodiesel obtenido de un mismo aceite vegetal presentará valores similares de índice de yodo. Es necesario limitar el valor del índice de yodo que presenten los combustibles, pues la mayor capacidad calorífica de los ácidos grasos insaturados puede dar lugar a la polimerización de los glicéridos. Esto puede conducir a la formación de depósitos o al deterioro del aceite lubricante. Dicho efecto se incrementa con el número de dobles enlaces en la cadena de ácidos grasos. El índice de yodo está limitado a 120 $\text{gI}_2/100\text{g}$. Un valor típico de índice de yodo para el diesel convencional es de aproximadamente 10, mientras que el biodiesel, dado que presenta un grado de insaturación significativamente superior, presenta un índice de yodo considerablemente superior.
-) **Índice de acidez:** El índice de acidez es una medida de la concentración de ácidos grasos libres. Esta propiedad se eleva con la degradación del combustible o se asocia a depósitos en el sistema de combustible, reduce la vida de la bomba del combustible y filtros. El valor máximo del índice de acidez es de 0,50 mg de KOH por gramo de muestra.

1.2.2 Métodos de obtención de biodiesel.

Según el Instituto de Biotecnología de México (UNAM) en el 2005, la tecnología para la producción de biocarburantes parte de las variedades

comunes de biomasa (madera, paja de cereales, oleaginosas, cereales, caña de azúcar, remolacha, semillas y frutos oleaginosos, así como de biomasa de origen animal), siendo necesaria la selección de tecnologías que transformarán la materia prima en productos energéticos con valor agregado para el mercado.

En este caso se desea obtener biodiesel a partir del aceite de la semilla de *Jatropha curcas* con un alto rendimiento de metilésteres. Por ende la tecnología para la elaboración de biocarburantes a partir de semillas de plantas oleaginosas es la transesterificación con alcoholes ligeros (metanol o etanol), también conocida como alcoholisis. Esta es además una de las tecnologías más esgrimidas para la producción de biodiesel y puede ocurrir en presencia de un catalizador o en ausencia de este:

- a) Transesterificación súper crítica: en este proceso ya no es necesario la presencia de catalizador, simplemente se hacen a presiones elevadas en las que el aceite y el alcohol reaccionan sin la dependencia de que un agente externo como el hidróxido actúe en la reacción.
- b) Transesterificación ultrasónica: Las ondas ultrasónicas causan que la mezcla produzca y colapse burbujas constantemente. Esta cavitación proporciona simultáneamente la mezcla y el calor necesarios para llevar a cabo el proceso. Así, utilizando un reactor ultrasónico para la producción del biodiesel, se reduce drásticamente el tiempo, temperatura y energía necesaria para la reacción. Este método proporciona la posibilidad de que la reacción de transesterificación ocurre de manera lineal, dando la posibilidad de que el proceso sea continuo.
- c) Transesterificación Básica: mediante el cual se utiliza como catalizador un hidróxido. Este hidróxido puede ser hidróxido de sodio (sosa cáustica) o hidróxido de potasio (potasa cáustica).
- d) Transesterificación Ácida- Básica: Consiste en hacer primero una esterificación ácida y luego seguir con otra básica. Se usa generalmente para aceites con alto índice de acidez.

- e) **Transesterificación Enzimática:** En la actualidad se están investigando enzimas que puedan servir como aceleradores de la reacción aceite-alcohol. Este proceso no se usa en la actualidad debido a su alto coste, el cual impide que se produzca biodiesel en grandes cantidades.

El autor considera al igual que Wang *et al.*, 2007, que la transesterificación catalítica por álcalis recibe una mayor atención a causa de los cortos tiempos de producción y los bajos costos económicos que representan en relación al resto de los métodos mostrados en la **tabla 1.1**. La mayor parte del biodiesel producido hoy se hace por reacciones catalíticas por varias razones:

-) Produce altos índices de conversión (98%), con mínimas reacciones colaterales y tiempos de reacción.
-) Permite una conversión directa en biodiesel sin compuestos intermedios.
-) Los equipos que componen sus plantas de elaboración requieren materiales de construcción simples.

Tabla 1.1 Comparación de las diferentes tecnologías de transesterificación catalítica para la producción de biodiesel.

Variable	Catálisis básica	Catálisis ácida	Catálisis enzimática
Temperatura de reacción (°C)	25-70	55-80	30-40
Ácidos grasos libres en la materia prima	Productos de la saponificación	Ésteres	Metilésteres
Agua en la materia prima	Interferencia con la reacción	Interferencia con la reacción	No influye
Rendimiento de metilésteres	Normal	Normal	Alto
Recuperación de glicerol	Difícil	Difícil	Fácil
Purificación de metilésteres	Repetidos lavados	Repetidos lavados	Nada
Costo de producción del catalizador	Barato	Barato	Relativamente costoso

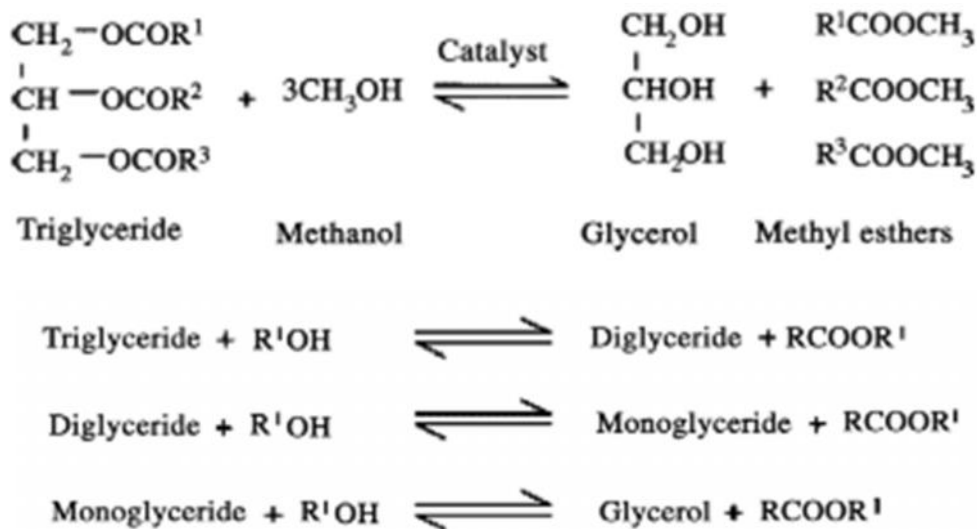
Las reacciones no catalíticas no son de sumo interés para el autor, ya que a pesar de ser métodos muy efectivos en cuanto a producción y reducción de

parámetros tecnológicos, se tiene muy poco conocimiento acerca de estas tecnologías a nivel industrial y el costo de adquisición de los equipos necesarios para llevarlas a cabo es muy alto. También plantea Benjumea, P. *et al.*, 2004 que la mayor parte del biodiesel producido en la actualidad se elabora mediante metanólisis en medio básico y que esta tecnología es ya relativamente madura, en período de diseminación, capaz de aprovechar diversas materias primas y que ha alcanzado nivel comercial en varios países.

El proceso de transesterificación catalítica en presencia de una sustancia con propiedades básicas consiste en combinar el aceite vegetal con un alcohol de bajo peso molecular, normalmente metanol (CH₃O), en presencia de un catalizador base generalmente hidróxido de sodio (NaOH), y deja como residuo de valor añadido propanotriol (glicerina) que puede ser aprovechada por la industria cosmética, alimenticia, entre otras.

La estequiometría de la reacción de transesterificación requiere tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido, químicamente consiste en una secuencia de tres reacciones reversibles consecutivas (**Figura 1.4**), en las cuales el triglicérido es convertido en diglicérido, monoglicérido y glicerol, produciéndose en cada una de ellas, una molécula de éster por cada glicérido involucrado. Todo este proceso se lleva a cabo en un reactor donde se producen las reacciones y en posteriores fases de separación, purificación y estabilización se obtiene el biodiesel listo para utilizar como biocombustible.

Figura 1.4 Reacción de transesterificación del aceite.



Fuente: Ribeiro, Luiz, (2007). Perspectivas para el biodiesel en Centroamérica: Costa Rica, El Salvador, Guatemala y Honduras. Naciones Unidas, Comisión Económica para América Latina y El Caribe Convenio CEPAL, República Federal Alemana.

1.2.3 Variables que afectan significativamente la reacción de transesterificación.

Existen diferentes variables que afectan la reacción de transesterificación entre las cuales se encuentran según Torossi, (2006):

-) **Calidad de los reactivos:** Tanto la acidez del aceite como su contenido acuoso, son parámetros importantes para tener en cuenta; para valores altos del índice de acidez es necesario valorar los aceites previamente a la producción de biodiesel, lo que permite determinar la cantidad de catalizador capaz de neutralizar los ácidos grasos libres sin disminuir su capacidad catalítica. Como la neutralización de los ácidos grasos libres conlleva a una saponificación, es recomendable utilizar aceites de baja acidez para minimizar la formación de jabones que dificultarían la separación del biodiesel luego de la reacción. La transesterificación en medio básico requiere de reactivos anhidros, también por la posible hidratación de los ésteres y la formación de jabones, por lo que la previa eliminación del agua de los aceites y la utilización de hidróxido de sodio y metanol de alta pureza son condiciones para no desestimar.
-) **Relación molar entre el alcohol y el aceite:** Es una de las variables más influyentes en el rendimiento de la reacción. Según su estequiometría se necesitan tres moles de alcohol para obtener tres moles de éster monoalquílico de ácido graso y un mol de glicerina. Sin embargo, considerando que la reacción de transesterificación es un equilibrio químico, se puede conseguir un desplazamiento de este a la derecha utilizando relaciones superiores a la estequiométrica. Cuando se utiliza un 100% de exceso de alcohol, la reacción transcurre a una alta velocidad llegando también a altos rendimientos de ésteres metílicos. Existe otro aspecto que es necesario considerar a la hora de fijar la cantidad de alcohol a utilizar, el alcohol no se solubiliza en los

triglicéridos en proporciones molares mayores de 3:1, lo que provoca, al principio de la reacción, la existencia de tres fases, en el caso de la utilización de un catalizador sólido. Además, valores elevados de la relación molar pueden interferir en la separación de la glicerina debido a un aumento en la solubilidad. Cuando la glicerina permanece en la solución, favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la conversión de los ésteres. Entre los alcoholes, el metanol y el etanol son los más usados con frecuencia. El metanol, por su bajo coste y sus ventajas fisico-químicas, ya que puede reaccionar a baja temperatura y con rapidez con los triglicéridos, es el más utilizado. La relación molar alcohol:aceite no afecta el índice de acidez, saponificación y de iodo de los ésteres alquílicos. Cuando la glicerina permanece en la solución, favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la conversión de los ésteres. Según Parawira, 2010 una relación molar de 6 : 1 con una base como catalizador es la normalmente usada en los procesos industriales para obtener rendimientos de ésteres metílicos más altos que el 98%.

-) **Tipo y concentración de catalizador:** La utilización de catalizadores básicos se considera conveniente y más comunes, pues proporcionan mejores rendimientos y el biodiesel obtenido presenta mejor calidad final. Sin embargo son más difíciles de recuperar o separar y provocan la aparición de jabón. También presentan el problema de su incompatibilidad con la presencia de ácidos libres. Una excesiva acidez del aceite da lugar a la inivición del catalizador. Según Vicente, (2012) los alcóxidos de metales alcalinos (como: metóxido de sodio (CH_3ONa), para la metanólisis) son los catalizadores más activos, ya que proporcionan rendimientos muy elevados (mayores que 98%) en tiempos de reacción cortos (30 min.), incluso si se aplican en bajas concentraciones molares (0,5%). Estos catalizadores requieren la ausencia de agua. La transesterificación por catalizadores básicos es mucho más rápida que la que ocurre con catalizadores ácidos y además es menos corrosiva para los equipos industriales y por consiguiente es la más usada comercialmente, según Ma y Hanna,

(1999),; Ranganathan, *et al.*, (2008); Agarwal, (2007),; Marchetti, *et al.*, (2007). El hidróxido de sodio es el más barato y de los más ampliamente usado en los grandes procesos industriales. La concentración de catalizador alcalino debe estar en rango de 0.5 – 1% para la obtención de conversiones entre 94 y 99%. Entre las desventajas del uso de la catálisis alcalina se encuentra la difícil recuperación de glicerol y la recuperación del catalizador del producto, según Fukuda, *et al.*, (2001); Barnwal and Sharma, (2005). Estudios realizados por Achten, *et al.* (2008) demuestran que para la transesterificación del aceite de *Jatropha* con metanol la cantidad óptima de NaOH a utilizar es de 1%.

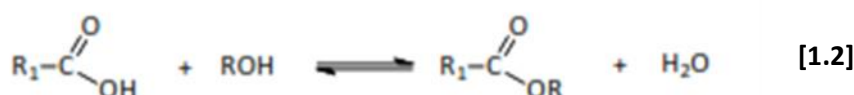
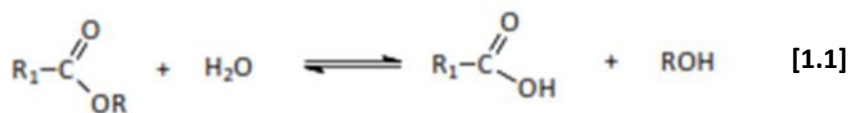
-) **Agitación y tiempo de reacción:** Se recomienda por la particularidad de los reactivos así como de los que se producen en el transcurso de la reacción formando una mezcla heterogénea, utilizar una constante y eficiente agitación de 600 rpm, pues según Vicente, (2012) al inicio de la reacción, los triglicéridos y el metanol forman dos fases inmiscibles. Dado que la concentración de triglicéridos en metanol es baja, el rendimiento inicial de la reacción es bajo. Por lo tanto, en los momentos iniciales, la reacción es controlada solo por el mecanismo de transferencia de masa. La agitación es necesaria para aumentar el grado de mezcla de las fases presentes y aumentar la velocidad de la transesterificación. Al disminuir la viscosidad de la mezcla de la reacción, por la transformación de los triglicéridos en ésteres de ácidos grasos, se produce un aumento en la velocidad de la reacción, lográndose a medida que transcurre el tiempo una única fase, los efectos de la mezcla van disminuyendo, el régimen de la reacción cambia a control cinético y la velocidad de reacción estará controlada principalmente por la temperatura. El tiempo de reacción recomendado varía de 1 a 8 horas, y el óptimo tiempo de reacción es de aproximadamente 2 horas (Van Gerpen, *et al.*, 2004).
-) **Temperatura de la reacción:** La reacción de transesterificación puede ocurrir aún a una temperatura de 25 °C. Si bien su incremento es directamente proporcional a la velocidad de reacción, posee un

intervalo limitado por el punto de ebullición del metanol (65 °C) y por las reacciones secundarias de formación de jabones, debiéndose mantener entre los 25 y 65 °C. El tiempo de reacción depende de la temperatura, durante el primer minuto, la reacción transcurre lentamente debido a la dispersión del metóxido, pero aumenta considerablemente alcanzando en cinco minutos, porcentajes próximos al 84.7, 61.6 y 49.3% de ésteres metílicos a 65, 45 y 25°C respectivamente (Encinar, *et al.*, 2005.). Vicente Pardal (2012), expresa que cuando la temperatura de reacción aumenta por encima del nivel óptimo, la conversión en biodiesel disminuye porque elevadas temperaturas de reacción aceleran la reacción de saponificación de los triglicéridos. Otros autores consideran que el rango de temperatura óptimo para que ocurra la transesterificación es (60 – 70 °C), a presión atmosférica y relación molar alcohol – aceite de 6 : 1. (Sirvastava and Prasad, 2000; Pramanik, 2003; Huaping, *et al.*, 2006; Parawira, 2010).

-) **Ácidos grasos libres:** Según Vicente, 2012 este es otro de los parámetros que afectan el rendimiento de la reacción ya que, mayor cantidad de ácidos grasos libres conduce a mayor índice de acidez. Los aceites vegetales deben contener ácidos grasos libres dentro de límites deseados para la transesterificación alcalina, caso contrario la reacción puede no ocurrir o el rendimiento será muy inferior y además el producto final será jabón en lugar de ésteres. Se pudiera emplear un catalizador ácido para reducir el contenido de ácidos grasos libres a un nivel suficientemente seguro para la transesterificación alcalina. Durante esta catálisis ácida, los ácidos grasos libres reaccionan con el alcohol para producir ésteres pero, al mismo tiempo, también se produce agua, lo que inhibe la reacción de transesterificación. Considera Vicente, (2012) llevar a cabo la transesterificación en una sola etapa para aquellos aceites con porcentajes de ácidos grasos libres inferiores al 3% y puede ser un proceso de dos etapas para los aceites con contenido en ácidos grasos libres más elevado.
-) **Transferencia de masa:** A medida que avanza la reacción desaparece la interface dando lugar a un sistema monofásico, siempre y cuando se

usen catalizadores homogéneos. Sin embargo, cuando la reacción tiene un buen desarrollo aumenta la concentración de glicerina, siendo esta sustancia insoluble tanto en los ésteres como en los triglicéridos. Así pues, a medida que la reacción va llegando a su término, vuelven a formarse dos fases. El cambio en el número de fases del sistema provoca que, inicialmente, la velocidad de reacción pueda estar controlada por la difusión de los reactivos entre las fases y tener, por ello, un valor bajo. Mientras que al final, la formación de dos fases es un fenómeno doblemente positivo dado que mejora el desplazamiento de la reacción hacia la formación de biodiesel y facilita la separación de los productos de reacción, expresa Vicente, (2012).

) **Contenido en agua:** El contenido de agua considera Vicente, (2012) es un factor importante en la transesterificación catalítica convencional de aceites vegetales. La presencia de agua en los aceites utilizados produce efectos negativos como son la formación de jabón, el consumo de catalizador y la reducción de la eficiencia del catalizador. Incluso si se utiliza una mezcla de aceite:alcohol libre de agua, siempre se produce algo de agua en el sistema por la reacción del hidróxido con el alcohol. La presencia de agua da lugar a la hidrólisis de algunos ésteres producidos, con la consiguiente formación de jabón [1.1] y [1.2]. Esta reacción de saponificación indeseable reduce el rendimiento de éster y aumenta considerablemente la dificultades de la recuperación de la glicerina, debido a la formación de las emulsiones.



Fuente: García, I. (2016). Optimización de las condiciones de reacción en la obtención de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha Curcas*. Reacción en una etapa. Universidad de La Laguna.

Capítulo 1. Revisión Bibliográfica

Las principales variables que influyen en el rendimiento, conversión y cinética de la reacción de transesterificación son la calidad de la materia prima, el tipo y cantidad de catalizador, el tipo de alcohol, la relación molar alcohol: aceite y las condiciones de reacción como temperatura, presión y agitación. Aunque según los estudios realizados sobre el tema las más significativas de todas son, temperatura de la reacción, relación molar alcohol: aceite y concentración o cantidad de catalizador. (Benjumea, *et al.*, 2004).

La conversión máxima (100%) se alcanza en la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha* con etanol en presencia de NaOH para los siguientes parámetros: relación molar etanol: aceite de 12: 1, temperatura de 75 °C, tiempo de reacción 6 horas, velocidad de agitación 500 rpm y cantidad de catalizador 0.5% (por ciento en peso), según Castillo, A. *et al.*, (2011).

Según Benavides, *et al.* (2007) el rendimiento del proceso de obtención del biodiesel del aceite de higuera para las diferentes combinaciones de las variables seleccionadas a través de un diseño experimental factorial 3^3 con dos réplicas se arroja en la **Figura 1.5**, donde las variables son: cantidad de catalizador (CC), relación molar metanol/alcohol (RMA) y temperatura. La **tabla 1.2** muestra los valores seleccionados para la realización del diseño experimental.

Tabla 1.2 Factores y niveles del diseño experimental.

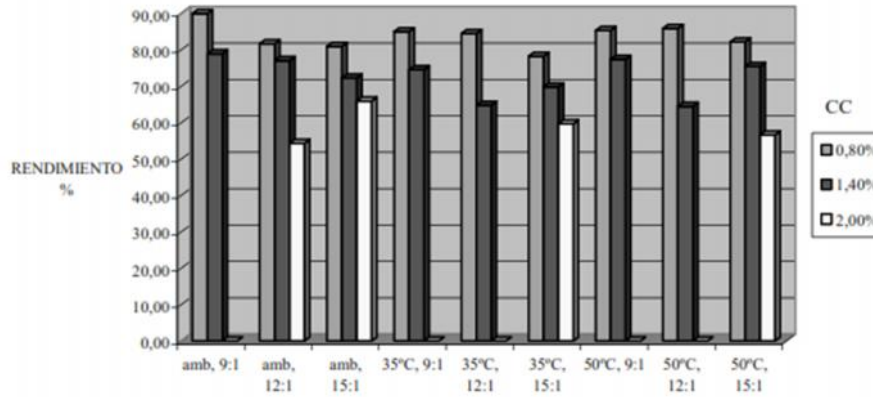
Factor	Nivel Inferior	Nivel Medio	Nivel Superior
CC (% por peso)	0.8	1.4	2.0
RMA (mole/mole)	9:1	12:1	15:1
Temperatura	Ambiente	35°C	50 °C

Fuente: Benavides, A. *et al.* (2007). El biodiesel de aceite de higuera como combustible alternativo para motores diesel. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

Los resultados obtenidos fueron que para valores de RMA y CC inferiores a 9 y 0.8% respectivamente, la reacción no transcurre. Valores altos de CC promueven la formación de geles, mientras que valores altos de la

temperatura promueven la reacción secundaria de saponificación de los triglicéridos o de los metilésteres a medida que son producidos.

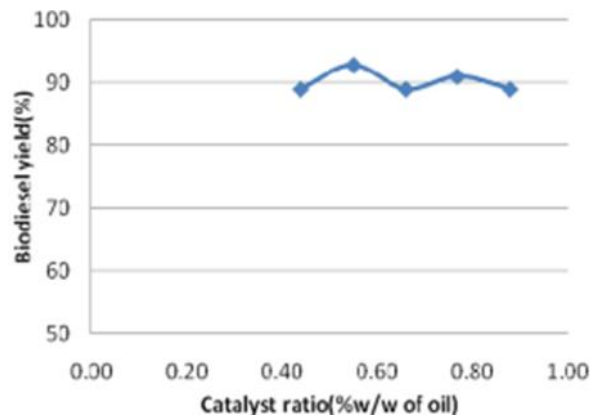
Figura 1.5 Rendimiento del proceso de producción de biodiesel.



Fuente: Benavides, A. *et al.* (2007). El biodiesel de aceite de higuierilla como combustible alternativo para motores diesel. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.

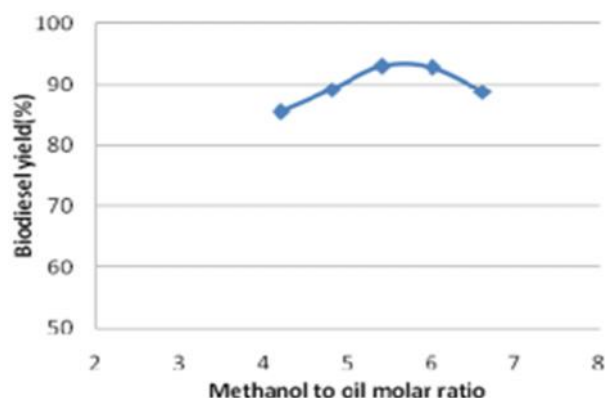
Otros resultados obtenidos fueron los que lograron Bojan y Durairaj en el 2012 mediante la transesterificación catalítica con hidróxido de potasio (KOH) a una temperatura de 60°C y variando tanto la cantidad de catalizador (0.44% a 0.88% - peso de catalizador por peso de aceite) como la relación molar alcohol y aceite (4.21, 4.81, 5.41, 6.01 y 6.61) para investigar la influencia de estas variaciones en el rendimiento del biodiesel, resultados que se muestran en las **figuras 1.6 y 1.7**. Donde la relación molar óptima entre el metanol y el aceite de *Jatropha curcas* es de 5.41:1 y la cantidad de catalizador óptima es de 0.55% peso de catalizador por peso de aceite.

Figura 1.6 Efecto de diferentes cantidades de catalizador en el rendimiento del biodiesel.



Fuente: S.G. Bojan y S. K. Durairaj. Producing Biodiesel from High Free Fatty Acid *Jatropha Curcas* Oil by A Two Step Method- An Indian Case Study. Journal of Sustainable Energy and Environment 3, 2012. P(63-66).

Figura 1.7 Efecto de diferentes relaciones molares Metanol: Aceite en el rendimiento del biodiesel.



Fuente: S.G. Bojan y S. K. Durairaj. Producing Biodiesel from High Free Fatty Acid *Jatropha Curcas* Oil by A Two Step Method- An Indian Case Study. Journal of Sustainable Energy and Environment 3, 2012. P(63-66).

1.3 Cinética de la reacción de transesterificación

Según Levenspiel, O. (1987), una ecuación cinética caracteriza la velocidad de reacción y su forma puede provenir de consideraciones teóricas o ser simplemente el resultado de un procedimiento empírico de ajuste de curvas. En ambos casos, el valor de los coeficientes cinéticos de la ecuación solamente puede determinarse por vía experimental. Uno de los dispositivos para la determinación de los datos empíricos es el reactor discontinuo experimental. Este reactor opera isotérmicamente y a volumen constante. Este dispositivo es relativamente sencillo, adaptable a experiencias de laboratorio en pequeña escala y necesita sólo pequeños instrumentos o unidades auxiliares; es el dispositivo preferido para la obtención de datos cinéticos en sistemas homogéneos.

La ecuación cinética de la velocidad de reacción es la herramienta que permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabildades de procesos físicos-químicos. Para los procesos orgánicos, el valor de la cinética es aún mayor porque el modo en que reaccionan los

compuestos sirve de guía para conocer la estructura, de esta manera la fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos se pueden investigar con esta herramienta. La cinética de las reacciones es necesaria para hacer un diseño satisfactorio del equipo. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica.

1.3.1 Clasificación de las reacciones químicas

Las reacciones se pueden clasificar de acuerdo al número de fases implicadas y se dividen en dos grupos, sistemas homogéneos y heterogéneos. Una reacción es homogénea cuando solo prevalece una fase durante toda la reacción, y se clasifica en heterogénea cuando al menos existe durante la reacción dos fases. Estas reacciones pueden suceder tanto con catalizadores como sin ellos. En la **tabla 1.3** se muestran algunos ejemplos y características según García, R. (2013) para las reacciones utilizadas en los reactores químicos:

Tabla 1.3 Clasificación y ejemplos de las reacciones en los reactores químicos.

	No catalíticas	Catalíticas
Homogéneas	La mayor parte de las reacciones en fase gaseosa. Ejemplo: Combustión de una llama.	La mayor parte de las reacciones en fase líquida. Ejemplo: Reacciones en sistemas coloidales y con enzimas microbiológicas.
Heterogéneas	Conjunto elevado de reacciones multifásicas, gas-sólido, gas-líquido, sólido-sólido, líquido-sólido. Ejemplo: Combustión del carbón. Tostación de minerales. Ataque de sólidos por ácidos. Absorción gas-líquido con reacción. Reducción de minerales de hierro a hierro y acero.	Incluyen reacciones en la superficie junto con adsorción o desorción de reaccionantes y productos. Ejemplo: Síntesis de amoníaco. Oxidación del amoníaco para dar ácido nítrico. Cracking del petróleo. Oxidación de SO ₂ a SO ₃ .

Es de significativa importancia destacar que los catalizadores pueden estar presentes tanto en reacciones heterogéneas como en las homogéneas. La presencia de ellos afecta considerablemente la velocidad de la reacción. Estas sustancias no necesitan estar en grandes cantidades en la reacción, ellos actúan de cierto, retardando o acelerando la velocidad de la reacción sin intervenir en la conversión de los reactantes en los productos.

1.3.2 Orden de reacción

Los estudios en cuanto a la cinética de las reacciones de transesterificación relacionados directamente con el biodiesel comenzaron en los años 80 con Freedman, *et al.* (1984 y 1986). Desarrollaron la reacción de transesterificación del aceite de soya utilizando butanol y metanol. Para el caso del metanol con relaciones molares alcohol: aceite 6: 1 se encontró que las reacciones directas eran de cuarto orden, de acuerdo a un mecanismo que ellos denominaron *shunt reaction*. Según este mecanismo, la reacción no se realiza por etapas sino directamente. Para relaciones molares superiores encontraron que las reacciones eran de pseudo-primer orden.

Los autores Tapanes, *et al.* (2006) realizaron una comparación entre los mecanismos de reacción propuestos por Freedman, *et al.* (1984) con los planteados por Ma, *et al.* (1998) y Meher, *et al.* (2006) a través de simulaciones cuánticas de un estudio teórico de la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha Curcas* con los alcoholes etílico y metílico respectivamente. Los resultados alcanzados mostraron correspondencia con el mecanismo propuesto por Freedman.

Los análisis de la cinética de la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel arrojan que estas investigaciones se centran particularmente en el uso de metanol con diferentes aceites vegetales y que el mecanismo de reacción y metodología experimental más aceptado es la desarrollada por Freedman *et al.* (1984 y 1986).

1.4 Reactores utilizados en la industria para la producción de biodiesel.

Un reactor es aquel equipo donde ocurre un cambio en la composición química de uno o más componentes debido a una reacción química. Los reactores químicos tienen como funciones principales:

-) Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior.
-) Proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, para conseguir la extensión deseada.
-) Permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y la velocidad deseado, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos.

1.4.1 Procesos continuos.

El reactor que se utiliza en este caso es de tipo tubular. La mezcla de reacción se mueve longitudinalmente por este tipo de reactores, con poca mezcla en la dirección axial. Este tipo de reactores de flujo pistón Plug Flow Reactor (PFR), se comporta como si fueran pequeños reactores CSTR en serie. El resultado es un sistema en continuo que requiere tiempos de residencia menores (6 – 10 minutos). Este tipo de reactor puede operar a elevada temperatura y presión para aumentar el porcentaje de conversión.

El **Anexo 1** muestra un diagrama de bloques de un proceso de transesterificación mediante reactores de flujo pistón. En el cual se introducen los triglicéridos con el alcohol y el catalizador y se somete a diferentes procesos industriales para la obtención de ésteres y glicerol como productos finales.

1.4.2 Proceso discontinuo o batch.

Es el método más simple para la producción de biodiésel. Se trata de reactores con agitación, donde el reactor puede estar sellado o equipado con un condensador de reflujo. Las condiciones de operación más habituales son a temperaturas de 65°C, aunque rangos de temperaturas desde 25°C a 85 °C también se pueden considerar. El catalizador más común es el hidróxido de

sodio (NaOH), aunque también se utiliza el hidróxido de potasio (KOH), en rangos del 0.3% al 1.5%, dependiendo de si sea hidróxido de potasio o sodio) según Espinoza y Palmay, (2009).

Es necesaria una agitación rápida para una correcta mezcla en el reactor del aceite, el catalizador y el alcohol. Hacia el fin de la reacción, la agitación debe ser menor para permitir al glicerol separarse de la fase éster. Se han publicado en la bibliografía resultados entre el 85% y el 94% de conversión. Algunas plantas en operación utilizan reacciones en dos etapas, con la eliminación del glicerol entre ellas, para aumentar el rendimiento final hasta porcentajes superiores al 95%. Temperaturas mayores y relaciones molares superiores de alcohol:aceite pueden asimismo aumentar el rendimiento de la reacción. El tiempo de reacción suele ser entre 20 minutos y una hora según Espinoza y Palmay, (2009). En el **Anexo 2** se muestra el proceso de transesterificación discontinua. Generalmente, el tanque donde ocurre la reacción es circular, para evitar zonas con bajas velocidades, las esquinas son eliminadas empleando un fondo circular o de caída cónica, expresan Espinoza y Palmay, (2009) .

Conclusiones Parciales

- ✓ El método más usado en la industria para la obtención de biodiesel a partir de biomasa, metanol e hidróxido de sodio como catalizador es la transesterificación.
- ✓ Las principales variables que afectan el proceso de obtención de biodiesel son: la temperatura, la relación molar alcohol-aceite y la cantidad de catalizador.
- ✓ Los reactores batch o discontinuos son los más usados en la industria para la producción de biocarburantes.

Capítulo 2. Materiales y Métodos

Debido a los resultados que trae consigo la producción de biodiesel en Cuba, ya sea económico, energético o social es necesario buscar vías de desarrollo de estas tecnologías. Con el fin de propiciar nuevos resultados en el rendimiento del reactor de la planta de producción de dicho biocombustible se llevará a cabo un diseño experimental con algunos parámetros que afectan la reacción de transesterificación. Para traer consigo un nuevo juego de valores que favorezcan la cinética de la reacción así como la conversión de la misma y por tanto dar lugar a un mejor aprovechamiento de las materias primas utilizadas para llevar a cabo la fabricación de este biocombustible. Este capítulo se centrará particularmente en la metodología para la realización del diseño de experimento y en el cálculo de la conversión del reactor utilizado en la producción.

2.1 Descripción del proceso tecnológico.

El aceite proveniente de la planta oleaginosa *Jatropha curcas* es la principal materia prima para la producción de biodiesel en la Estación Experimental “Indio Hatuey” de la provincia de Matanzas.

Prensado de la semilla: Este aceite se obtiene a partir del prensado de la semilla en una máquina expeler con potencia de 7.5 kW, velocidad de 1400 rpm y capacidad de 200 kg de semillas por hora. El tornillo de la prensa BioPress200 (instalada actualmente) cuenta con un núcleo variable, siendo este de menor diámetro en la zona de ingreso de grano y de mayor diámetro en la zona de expulsión de torta. De esta manera, el en la medida que el material avanza a lo largo del tornillo, se ve sometido a una presión axial generada por la restricción de salida y a la vez por una presión tangencial en la medida que el núcleo empuja el material contra las paredes de zona de prensado. Estas presiones generan a su vez temperatura, que ayuda a expulsar el aceite de los alvéolos contenidos en las semillas, permitiendo que fluya libremente el producto (aceite) el cual sale por una cámara compuestas por anillos a presión, es aquí donde recibe el producto el primer filtrado, no obstante aún posee para el caso de esta especie más de 5% de materia extraña en suspensión, por lo

que es necesario someter el aceite a un proceso de limpieza (decantado y filtrado).

Filtrado del aceite: El aceite en bruto obtenido es trasladado a la sección de filtrado a través de una electrobomba móvil que suministra el aceite al filtro prensa el cual garantiza un filtrado de 25 micrones. Posteriormente ocurre un calentamiento a 105°C para extraer todas las impurezas solubles y volátiles, incluyendo el agua la cual es muy perjudicial en la elaboración del biodiesel.

Transesterificación: El proceso ocurre a través de una reacción entre el aceite y un alcohol de bajo peso molecular, usado generalmente metanol (CH_3OH) con una pureza de 99.9%. Esta reacción es catalizada por un hidróxido metálico, en este caso hidróxido de sodio (NaOH) al 99.9% de pureza, en un reactor Bio 100MkV. Todos los insumos deben ser anhidros, es decir sin agua. En dicho reactor se incorpora primeramente una cantidad de metanol que puede variar dentro del 17 al 20 % del aceite procesado en una relación de volumen/volumen, a una temperatura que se debe encontrar en un rango de 10 a 40 °C. Antes de agregar el hidróxido de sodio es necesario que el alcohol previamente adicionado se encuentre entre los 40 y 45 °C; para lograr así que el tiempo de formación del metóxido de sodio (CH_3ONa) sea el menor posible y así poder disminuir el tiempo de producción del biodiesel. La cantidad de catalizador se determina por el titulado del aceite, y es por lo general de 4 a 10 gramos de hidróxido por litro de aceite usado, si el aceite requiere más de 10 gramos de hidróxido de sodio por litro no es apto para la elaboración de biodiesel. Posteriormente se añade el aceite de *Jatropha* previamente calentado a una temperatura que se mueve dentro de los 55 y 65 °C. Como los reactores BIO son presurizados permiten trabajar a temperaturas mayores a las habituales para que se alcance una temperatura de la reacción final de 90 °C sin que el alcohol metílico ebulle. El tiempo de reacción dependerá de la temperatura ambiente, de la temperatura de ingreso del alcohol y del aceite vegetal y de la temperatura y presión de la reacción. A partir de que la reacción alcance los 90 °C de temperatura se continúa agitando durante 15 minutos más. El ciclo completo consumirá de 40 a 55 minutos.

Separación de las fases: Después de pasada la etapa de reacción se deja reposar el batch, preferentemente 8 horas, con el objetivo de que ocurra la separación de las dos fases obtenidas, biodiesel y glicerina, con el único fin de separar por gravedad y aprovechar la presión aún contenida en el reactor de dichas fases. Con la utilización de dicho reactor de la serie BIO no es necesario la filtración luego de terminada la fase reacción, pues estos traen instalado una serie de filtros que posibilitan la purga de los productos dejando atrás toda clase de impurezas.

2.2 Reactor BIO100

Para la producción de biodiesel en la planta ubicada en la Estación Experimental “Indio Hatuey” del municipio de Perico, Matanzas se utilizan los reactores BIO 100MkV (**Anexo 3**). Estos reactores son diseñados con la finalidad específica de transesterificar aceites vegetales en forma sencilla y a bajo costo, tanto operativo como de inversión. Ellos mejoran el proceso alcalino gracias a la alta temperatura y presión de proceso, y a la incorporación de un mezclador-agitador de alta velocidad.

2.2.1 Descripción técnica

Las plantas BIO utilizan el protocolo HTP “High Temperature Pressurized” lo cual garantiza un índice de conversión mayor al 98% en un tiempo promedio por batch de 50 minutos. Estos reactores son presurizados, con calefacción eléctrica, y utilizan tecnología de agitado-mezclado de alta velocidad. La construcción es en acero SAE1010, con revestimiento epoxy. Las plantas BIO no generan efluentes por los filtros ubicados a la salida que posibilitan la evacuación de los productos sin ninguna impureza. Están dotados de aislación de poliuretano expandido, y regulación automática de presión y temperatura de proceso. Están ventaneados para evacuar los vapores de alcohol que pudieran generarse durante el llenado. Los reactores BIO 100MkV recogen los siguientes parámetros significativos:

Tabla 2.1 Parámetros del reactor BIO 100MkV.

Altura	2.3 m
Ancho	1.2 m
Profundidad	1.2 m
Consumo	40 W/L
Presión máxima	1 atm
Temperatura máxima	90°C
Material de construcción	Acero de bajo carbono A36
Volumen	100 L

2.2.2 Componentes e instrumentación

El circuito de llenado está provisto de dos entradas independientes que se conectan a la provisión de alcohol y aceite, y de una electroválvula que se comanda desde el tablero. El nivel de llenado es controlado visualmente. El concentrado de álcali - alcohol se introduce por una boca independiente, lo que permite el prefiltrado del mismo. La temperatura de reacción se regula desde el tablero; para ello se proveen un termostato y un termómetro análogo para control. Los controles de temperatura son de tipo capilar, lo que asegura la confiabilidad de los mismos. La presión de reacción se fija mediante un regulador incorporado en el circuito de aire comprimido. Se incluye un manómetro análogo para control, y válvula de seguridad.

2.2.3 Características de operación

Se incorpora el alcohol, y se inicia la agitación / mezclado. A continuación se vierte el concentrado álcali / alcohol. Finalmente se incorpora el aceite. Se cierra la evacuación y se presuriza la planta al mismo tiempo que se habilita el circuito de calefacción. Cuando se completa el agitado / mezclado, se desactiva el circuito de calefacción, y manteniendo la presión se espera el tiempo

necesario para que ocurra la separación por decantación del glicerol y el biodiesel. Se extrae el glicerol aprovechando la presión en el reactor, y a continuación se extrae el biodiesel, que es filtrado a cinco micrones. El biodiesel que se obtiene está listo para ser usado o almacenado. El costo del biodiesel será esencialmente el costo del aceite. Si se muele grano propio, o grano comprado, el costo del aceite se abarata; de allí la importancia de integrar la extracción de aceite a todo proyecto de elaboración de biodiesel.

2.3 Caracterización físico química del aceite y el biodiesel

Las propiedades químicas de los aceites pueden determinar la factibilidad o no para su uso como combustible. Además las propiedades físico químicas de los aceites determinan no solo sus características de calidad sino también las características de calidad del combustible resultante de su utilización en el proceso de producción. La **tabla 2.2** muestra algunos parámetros normados para tener un aceite de calidad.

Tabla 2.2 Parámetros normados para el aceite de *Jatropha curcas*.

Parámetro	Unidad	Límites
Densidad 15°C	g/MI	0.9100-0.9207
Viscosidad 40°C	mm ² /s	Máx. 44.31
Humedad	%	Máx. 0.3
Peso molecular medio	g/mol	866
Punto de solidificación	°C	Mín. -5
Punto de inflamación	°C	108-112
Índice de Acidez	-	0.38-0.59

El aceite de *Jatropha curcas* tiene algunos requerimientos para su uso en la obtención de biodiesel. Se debe tener en cuenta la importancia de estos parámetros y las consecuencias que pueden originar la violación de ellos:

-) **Contaminación:** Se refiere a la cantidad de materia extraña presente en el aceite y los diferentes parámetros que están relacionado con la

contaminación están muy relacionados con los proceso de purificación y ellos determinan la vida de los filtros de combustibles de los motores.

- J) **Valor de acidez:** Esta propiedad refleja el contenido de ácidos grasos libres en el aceite, lo que posibilita la degradación del mismo dando lugar a sabores y olores rancios además de componentes que están en contacto con él, haciendo viable la oxidación. La acidez está muy relacionada con las malas condiciones de almacenamiento, contacto con el aire, exposición al sol, temperatura, etc.
- J) **Contenido de agua:** Los aceites vegetales contienen un porcentaje de agua. Este contenido de agua debe ser limitado, debido a las causas que origina el agua en el material del filtro de combustibles y el block y además porque el agua causa la oxidación de los inyectores.
- J) **Número de Cetanos:** El número de cetano indica la velocidad de ignición del combustible diesel, así como los números de octano determinan la calidad y valor de la gasolina. Es una medida de la buena disposición de un combustible para encender cuando está comprimido. Mientras más alto es el número de cetanos, es más eficaz el combustible. El Biodiesel tiene un número de cetano mayor que el petrodiesel debido a su contenido de oxígeno. Este factor indica facilidad de arranque, duración del humo blanco después del arranque, manejabilidad antes del precalentamiento e intensidad de golpe del diesel en ralentí. Los estudios han relacionado la calidad de la ignición con las emisiones. Cuando el retraso de la ignición se reduce, el proceso de la combustión empieza antes y las emisiones (principalmente el monóxido de carbono e hidrocarburos) se reducen. El retraso de la ignición es medido por el número de cetano, prueba ASTM D 613, la cual usa un cilindro simple, en un motor con relación de compresión variable análogo a la máquina para el número de octanos. En este caso, el retraso de la ignición del combustible de la prueba se mide por la relación de compresión.

Es importante que antes de comenzar el proceso de transesterificación le sean medidas al aceite algunas propiedades con el único objetivo de verificar su

calidad. Las propiedades medidas para la determinación de la factibilidad del aceite son:

) **Determinación del Índice de Acidez:**

Esta propiedad química muestra el contenido de ácidos grasos presentes en la muestra. Los ácidos grasos libres aceleran la degradación del aceite y los componentes que están en contacto con él. Su condición se debe generalmente a las malas condiciones de almacenamiento, es decir el contacto con el aire, luz solar, calor, etc. Puede afectar tanto al aceite como al proceso de obtención de biodiesel.

La cantidad de catalizador a usar es una variable clave para la obtención del biodiesel. La cantidad mínima de catalizador a utilizar es de 4 gramos por litro de aceite vegetal. El catalizador adicional a utilizar se determina mediante el titulado del aceite. (**Tabla 2.2**)

Como indicador para el titulado se usa una solución al 1% de fenolftaleína en alcohol etílico con un 95% de pureza. Se usan diez gotas por titulado o 0.5 mL. Cuando el pH es neutro la fenolftaleína es incolora, mientras que cuando el pH es básico (a medida que se le agrega hidróxido de sodio al 0.1M), el color cambia a rosado al menos durante 15 segundos. Gracias a esta peculiaridad podemos determinar cuánto catalizador hará falta para que el aceite pase de ser ácido a ser ligeramente básico. El procedimiento comienza con un titulado en blanco del hidróxido patrón y posteriormente con el del aceite, ambos a 70°C y con agitación constante. Se necesitan para dicho ensayo 50 mL de etanol, una disolución patrón de hidróxido de sodio patrón al 0.1M y 5 gramos de muestra. Según NC-ISO 660: 2013. (**Ver Anexo 5**)

Tabla 2.2 Cantidad de hidróxido de sodio necesaria en la elaboración de biodiesel según el valor de acidez del aceite obtenido pro titulación.

Mililitros de solución de NaOH 0.1% consumidos en la titulación	Cantidad mínima de NaOH por litro de aceite (gramos)	Cantidad adicional de NaOH por litro de aceite (gramos)	Cantidad a usar de NaOH por litro de aceite (gramos)	GRAMOS TOTALES DE NaOH A UTILIZAR POR BATCH (incluyendo la cantidad mínima requerida)		
				BIO100	BIO200	BIO400
0,5	4	0.50	4.50	450	900	1800
1,0	4	1.00	5.00	500	1000	2000
1,5	4	1.50	5.50	550	1100	2200
2,0	4	2.00	6.00	600	1200	2400
2,5	4	2.50	6.50	650	1300	2600
3,0	4	3.00	7.00	700	1400	2800
3,5	4	3.50	7.50	750	1500	3000
4,0	4	4.00	8.00	800	1600	3200
4,5	4	4.50	8.50	850	1700	3400
5,0	4	5.00	9.00	900	1800	3600
5,5	4	5.50	9.50	950	1900	3800
6,0	4	6.00	10.00	1000	2000	4000
6,5	4	6.50	10.50	1050	2100	4200
7,0	4	7.00	11.00	1100	2200	4400
7,5	4	7.50	11.50	1150	2300	4600
8,0	4	8.00	12.00	1200	2400	4800
8,5	4	8.50	12.50	1250	2500	5000

J) Viscosidad:

La viscosidad es la espesura de un líquido o su resistencia a fluir a través de diferentes superficies. Para la determinación de la viscosidad se utilizaron los viscosímetros Reothest de cilindros concéntricos para el caso del biodiesel y el viscosímetro NDJ-5S para el aceite (**Ver Anexo 7**). El principio de medición del Reothest consiste en aplicar un torque al cilindro interior para darle una velocidad angular constante durante el tiempo de medición, el otro cilindro permanece inmóvil. El torque aplicado al rotor genera esfuerzos cortantes en la superficie del líquido que se opone al movimiento siendo esta la lectura que se toma de la escala del viscosímetro. Los valores tomados del mismo aún no son la viscosidad del fluido, para la determinación de la misma se sigue una metodología de cálculo que se muestra posteriormente. La cantidad de muestra a utilizar está determinada por la serie del huesillo utilizado.

Para el caso del NDJ-5S el mecanismo de medición es llenar un beacker hasta la medida del husillo. El número del husillo se selecciona según la viscosidad

(baja o alta) al igual que la velocidad en revoluciones por minuto (rpm), para alta viscosidad baja velocidad de rotación del husillo y para baja viscosidad alta velocidad de rotación.

Metodología de cálculo para el viscosímetro Reothest:

1. Recoger datos ofrecidos por el equipo en la escala ().
2. Determinar la constante del cilindro (Z), y el gradiente de acizallamiento (D_r) según la velocidad de rotación. (**Ver Anexos 8 y 9**).
3. Calcular el esfuerzo cortante a través de la **ecuación (ec.) [2.1]** con cada una de las lecturas de la escala del instrumento.

$$\tau = Z * \alpha \quad [2.1]$$

4. La viscosidad aparente se calcula con el valor medio de la tensión tangencial o esfuerzo cortante y el gradiente de acizallamiento.

$$\mu = \frac{\tau_p}{D_{r_p}} \quad [2.2]$$

) Humedad:

La determinación de la humedad se llevó a cabo a través del equipo Sartorius MA-150 el cual en un tiempo determinado se encarga de deshumidificar una muestra de aproximadamente 10 gramos y por diferencia de peso determinar la cantidad de materia volátil (agua) extraída de la misma. (**Ver Anexo 4**)

) Densidad:

Esta propiedad física da idea del contenido energético del combustible, a mayores densidades indican mayor energía térmica y una mejor economía de combustible según Castellví, X. (2009) La densidad del aceite se determina a través de un densímetro que por flotación arroja el valor en kilogramos por metros cúbicos (kg/m^3), **Anexo 6**. Otro método para la determinación de la densidad fue el del picnómetro, que en este caso su uso se destinó al biodiesel. Este último método se centra en el pesado de la muestra en función del

volumen total del picnómetro (50mL) después de haber tarado el peso del picnómetro seco. Luego el peso de la muestra se divide por el volumen del picnómetro y el valor a obtener es la densidad este procedimiento queda plasmado en la **ec. [2.3]** Según Castellví, X. (2009) las variedades de aceites no difieren en demasiado en el valor de la densidad. Como media la densidad es aproximadamente un 10% superior a la del Diesel y un 3% superior a la del biodiesel.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [2.3]$$

Dónde:

: Densidad de la muestra.

m: Masa de la muestra.

V: Volumen del picnómetro.

2.5 Determinación de los mejores parámetros de operación

Para la determinación de los mejores parámetros en el proceso de obtención de biodiesel y la obtención de mejores conversiones de producción, se realiza un diseño de experimentos y una tabla de influencia del tiempo por el método de los incrementos finitos.

2.5.1 Realización del diseño de experimentos

Se conoce como diseño de experimentos a la técnica estadística que ayuda a identificar qué factores o variables afectan el comportamiento de un proceso productivo y de esta manera poder mejorarlo. O bien se podría comprender como una serie de pruebas en las cuales se inducen cambios en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar las causas de los cambios en la respuesta de la variable de salida (Reyes, P., 2009).

Los objetivos de un diseño de experimento son:

-) Determinar cuáles variables tienen mayor influencia en la respuesta.
-) Determinar el mejor valor de las variables de entrada que influyen en la variable de salida, de modo que la variable de salida tenga casi siempre un valor cercano al valor nominal deseado.
-) Determinar el mejor valor de las variables de entrada que influyen en la variable de salida, de modo que la variabilidad de esta sea pequeña.
-) Determinar el mejor valor de las variables de entrada que influyen en la variable de salida, de modo que se minimicen los efectos de las variables no controladas.

Metodología para realizar un experimento

Para realizar un diseño de experimento es necesario tener bien claro los diferentes puntos que engloban este análisis estadístico. Reyes, P. (2009) propone la siguiente metodología:

1. Comprensión y planteamiento del problema: Parece bastante obvio la realización de este punto, pero sin embargo no siempre es fácil comprender ante que nos enfrentamos para poder diseñar un planteamiento claro. Un planteamiento claro del problema contribuye a menudo en forma sustancial a un mejor conocimiento del fenómeno y de la solución final del problema.
2. Elección de factores y niveles: El autor del experimento debe elegir los factores que variarán en el mismo, sus respectivos intervalos y los niveles específicos de interés a los cuales se hará el experimento. También debe considerarse la forma en que se controlarán estos factores para mantenerlos en los valores deseados, y como se les medirá. Por esta razón es de suma importancia el conocimiento práctico y teórico de todo el proceso a estudiar.
3. Seleccionar la variable respuesta: El diseñador debe tener en cuenta que la variable respuesta o dependiente seleccionada brinde información útil del proceso objeto de estudio. Si la capacidad de medición es deficiente, sólo puede esperarse que el experimento detecte efectos relativamente grandes de los factores, en caso contrario deben hacerse repeticiones.

4. Elección del diseño de experimentos: La elección del diseño depende rotundamente del tamaño de la muestra, seleccionar un orden adecuado para los ensayos experimentales, y determinar si hay implicado bloqueo u otras restricciones de aleatorización.
5. Realización del experimento: Es de vital significación vigilar constantemente y con mucho cuidado el proceso para asegurar que todo se haga conforme a lo planeado. En esta etapa los errores en el procedimiento suelen anular la validez experimental. La planeación integral es decisiva para el proceso.
6. Análisis de datos: Para esta etapa es de primordial importancia el uso de métodos estadísticos en el análisis de los datos obtenidos de modo que los resultados y conclusiones sean objetivos más que apreciativos. Los métodos estadísticos solo proporcionan directrices para la veracidad y validez de los resultados. Los métodos estadísticos, aplicados adecuadamente, no permiten probar algo experimentalmente, solo hacen posible obtener el probable error de una conclusión, o asignar un nivel de confiabilidad a los resultados. La principal ventaja de estos métodos es que agregan objetividad al proceso de toma de decisiones.
7. Conclusiones y recomendaciones: Después del análisis de los datos, se deben llevar a cabo las conclusiones pertinentes y recomendar acciones en función de los resultados alcanzados. Es de vital importancia recomendar que el uso de gráficos es fundamental para presentar los resultados a otras personas.

Diseño factorial

Para la realización del diseño experimental se escoge el diseño factorial ya que este permite obtener el o los factores que más influyen en la variable de respuesta, así como los mejores valores de entrada

El reactor experimental que se usa para la realización del diseño factorial tiene un volumen de 600 mL. Posee una camisa por donde le fue suministrado agua a la temperatura correspondiente con el fin de lograr la temperatura deseada en el reactor, esta utilidad es obtenida de un Baño de maría el cual posee un

regulador de temperatura que permite que la utilidad alcance las características necesarias para su posterior utilización. El reactor experimental cuenta con dos entradas superiores, una para la adición de los reactivos y otra para posicionar equipos de medición, en este caso un termómetro.

Para el cálculo de los volúmenes de alcohol y de aceite a utilizar en la reacción se fijan los moles en función a la relación molar establecida. La **ec. [2.4]** muestra la vía para obtener los valores necesitados.

$$V(x) = \frac{M(x)*N(x)}{\rho(x)} \quad [2.4]$$

Dónde:

V: Volumen de alcohol o aceite

M: Masa molar de alcohol o aceite

N: Moles de alcohol o aceite fijados

: Densidad del alcohol o aceite

La cantidad de catalizador (NaOH) utilizado en cada reacción es calculada de acuerdo al índice de acidez del aceite utilizado. Este índice de acidez se calcula mediante la **ec. [2.5]** y a través de la **tabla 2.2** se busca la relación mililitros de NaOH consumidos en la titulación, cantidad mínima de NaOH en gramos y cantidad de NaOH adicionales en gramos para un litro de aceite a utilizar. Como la tabla solo tienes relaciones por litro de muestra fue necesario hacer una correlación para determinar la cantidad exacta a utilizar de acuerdo a la cantidad real de aceite a utilizar . Esta correlación esta dada por la **ec. [2.6]**

$$I_A = \frac{M(NaOH) * V_f(NaOH) * c(NaOH)}{m(g d a)} \quad [2.5]$$

Dónde:

IA: Índice de acidez del aceite

M(NaOH): Peso molecular del hidróxido de sodio gramos por mol

Vf(NaOH): Volumen final consumido de hidróxido de sodio en mililitros

c(NaOH): Concentración de hidróxido de sodio en moles por mililitro

m(aceite): masa de muestra del aceite en gramos

$$m(N) = \frac{V(a) * m(mín.d N)}{V} \quad [2.6]$$

Dónde:

mr: Masa de hidróxido de sodio real

Vr: Volumen real de aceite a utilizar

m: Masa de hidróxido de sodio mínima para un litro de aceite

Vs: Volumen de aceite de la relación

Luego de obtener este valor se suman las cantidades mínima y adicional para obtener el verdadero peso de hidróxido de sodio a utilizar.

Para determinar la conversión de triglicéridos en metilésteres de ácidos grasos a través de la **ec. [2.8]**, esta ecuación es el despeje de la **ec. [2.7]** que no es más que la cantidad de producto obtenido. Antes de poder realizar el cálculo antes expuesto se necesita determinar la concentración de metiléster al final de la reacción a partir de una correlación entre dicha variable y la viscosidad del biodiesel obtenido. Dicha correlación se ilustra a través de la **ec. [2.9]** según Brito, *et al.* (2007).

$$C(M)f = C(M)_o + N * C(T)_o * X_T \quad [2.7]$$

Dónde:

C(M)o: Concentración inicial de metilésteres de ácidos grasos

Xtg: Conversión de triglicéridos en metilésteres de ácidos grasos

C(M)f: Concentración final de metilésteres de ácidos grasos

N: Número de moles de metilésteres por moles de triglicéridos

C(TG)_o: Concentración inicial de triglicéridos

La cantidad de metilésteres de ácidos grasos al inicia de la reacción es cero por lo que la sustitución quedaría de la siguiente manera:

$$X_T = \frac{C(M)_f}{N * C(T)_o} \quad [2.8]$$

$$C(M)_f = -0.2187 * \ln \mu + 0.9466 \quad [2.9]$$

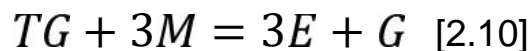
Dónde:

C(M)_f: Concentración final de metilésteres de ácidos grasos en moles por litro

μ: viscosidad del biodiesel en Pa*s.

2.5.2 Influencia del tiempo en la conversión del reactor

Para la búsqueda de la conversión de ácidos grasos en biodiesel es de suma importancia encontrar la ecuación cinética que describa la velocidad de la reacción. Según la ecuación química [2.10] la expresión de velocidad queda ilustrada en la ec. [2.11]



Dónde:

TG: Triglicéridos.

M: Metanol.

E: Ésteres metílicos de ácidos grasos.

G: Glicerol.

$$-\frac{dC_T}{dt} = k' C_T^\alpha C_M^\beta \quad [2.11]$$

Dónde:

$-\frac{dC_T}{dt}$: representa la velocidad de consumo de triglicéridos.

K' : es una pseudo constante cinética de reacción que en presencia de catalizador englobaría el efecto del mismo.

C_{TG} : concentración de triglicéridos.

C_{MeOH} : concentración de metanol.

α : orden de reacción respecto a los triglicéridos.

β : orden de reacción respecto al metanol.

Los estudios cinéticos demuestran que la transesterificación de aceites vegetales sigue esencialmente una cinética de pseudo-primer orden respecto al triglicérido, aunque también existen autores que consideran una cinética de pseudo-segundo orden respecto a este mismo reactivo. La **ec. [2.11]** puede reescribirse como la **ec. [2.12]**, donde la constante k engloba la anterior constante k' y la concentración de metanol desaparece ya que debido a su exceso se desplaza la reacción hacia los productos y entonces se considera que se mantiene constante la concentración de metanol. Además de estas razones el uso de alcohol en exceso impulsa la conversión de la reacción hacia valores cercanos al 99.7% (Van Gerpen, *et al.*, 2004).

$$-\frac{dC_T}{dt} = kC_T^\alpha \quad [2.12]$$

Otros autores como García, R., (2013) consideran el orden de reacción según el tipo de catalizador, ya sea, heterogéneo u homogéneo a través de las **tablas 2.4 y 2.5**, las cuales muestran los órdenes de reacción para diferentes circunstancias en el proceso de obtención de biodiesel. Estos datos fueron extraídos de diferentes experiencias en el ámbito de generación de biocombustibles. Como las características de reacción son iguales y el sistema de reacción es homogéneo la **ec. [2.12]** puede transformarse en la **ec. [2.13]**.

$$-\frac{dC_T}{dt} = 0.008 * C_T^\alpha \quad [2.13]$$

Capítulo 2. Materiales y Métodos

Tabla 2.4 Órdenes de reacción para la obtención de biodiesel a partir de catalizadores heterogéneos.

Catalizador	Reactivos y condiciones	Orden de reacción	Constante de velocidad específica	Referencia
Na-La ₂ O ₃ -SiO ₂	*Aceite de soya *Metanol (7:1 @ 100°C)	Tercer Orden	197.8 m ⁶ mol ⁻² min ⁻¹ g ⁻¹	Singh AK et. al, 2009
MgO	*Aceite de soya *Metanol (9:1 @ 65°C)	Cuasi Segundo orden	5.9112 x 10 ⁵ Lmol ⁻¹ min ⁻¹	Huang K et. al, 2009
KOH/MgO	*Aceite de canola *Metanol (6:1)	1.54 orden (1.08 orden respecto a la C _{T0} y de 0.46 con respecto a la C _M)	8.1622 x 10 ⁻⁴ (L ^{1.54} /mol ^{0.54})(gr ⁻¹ catmin ⁻¹)	Oguzhan I. et. al, 2012
Tungstato de Zirconia (XZO1251)	*Ácido oleico *Etanol (5:1 @ 50°C)	Pseudo segundo orden	k=1.5x10-10 L ² /mol.g.min y K _a =6x10 ⁻¹² L ² /mol.g.min	Zubir M. et. al, 2010
Dolomita (CaMg(CO ₃) ₂)	*Aceite de canola *Metanol (6:1 @ 60°C)	Orden uno con respecto a la C _{T0} y de -1.2 con respecto a la C _M .	3.9579x10 ⁻⁹ (lt ^{-0.2} /mol ^{1.2}).(gr ⁻¹ cat.min ⁻¹)	Oguzhan I., 2012
TPA ₂ /SBA-15	*Ácido oleico (0.02 mol) *Metanol (0.4 mol) @ 40°C	Pseudo primer orden	8.7x10 ⁻³ min ⁻¹	Varsha B. et. al, 2011
CaO	*Aceite de girasol *Metanol (6:1 @ 80°C)	Pseudo primer orden	65.63x10 ⁻³ min ⁻¹	Vujicic Dj. et. al, 2010
KOH	*Aceite de Palma *Carbonato de dimetilo (9:1 @ 65°C, 70°C y 75°C)	Pseudo primer orden	0.00080, 0.00099 y 0.00182 min ⁻¹ , respectivamente	Liping Z. et. al, 2010
CaO	*Aceite de girasol *Metanol (6:1 @ 60°C)	Pseudo primer orden	0.070 min ⁻¹	Vlada B. et. al, 2009
Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ .4 H ₂ O (Hidrotalcita)	*Tricaprilina *Metanol (15:1 @ 60°C)	2.62 orden (0.70 respecto a la C _{T0P} y de 1.92 con respecto a la C _M)	1.08x10 ⁻⁶ mol ^{-1.62} L ^{2.62} min ⁻¹	Amornmart C. et. al, 2011
Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ .4 H ₂ O (Hidrotalcita)	*Tricaprilina *Metanol (15:1 @ 120°C)	1.64 orden (0.54 respecto a la C _{T0P} y de 1.10 con respecto a la C _M)	3.43x10 ⁻⁵ mol ^{-0.64} L ^{1.64} min ⁻¹	Amornmart C. et. al, 2011
PbO	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0032 min ⁻¹	Alok K. et. al, 2007
MgO	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0011 min ⁻¹	Alok K. et. al, 2007
MnO ₂	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0014 min ⁻¹	Alok K. et. al, 2007
BaO	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Tercer orden (orden 2 con respecto a la a la C _{T0} y de 1 con respecto a la C _M .)	0.0085 g ² mol ⁻² min ⁻²	Alok K. et. al, 2007
CaO	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0046 min ⁻¹	Alok K. et. al, 2007
BaO	*Aceite de camelina sativa *Metanol (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1 @ 100°C)	Pseudo Tercer orden (orden 2 con respecto a la a la C _{T0} y de 1 con respecto a la C _M)	0.0526 g ³ mol ⁻³ min ⁻¹	Prafulla P. et. al, 2011
SrO	*Aceite de camelina sativa *Metanol (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1 @ 100°C)	Pseudo Tercer orden (orden 2 con respecto a la a la C _{T0} y de 1 con respecto a la C _M .)	0.0493 g ³ mol ⁻³ min ⁻¹	Prafulla P. et. al, 2011
CaO	*Aceite de camelina sativa *Metanol (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1 @ 100°C)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0006 min ⁻¹	Prafulla P. et. al, 2011
MgO	*Aceite de camelina sativa *Metanol (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1 @ 100°C)	Pseudo Segundo orden con respecto a la C _{T0}	0.0463 gmol ⁻¹ min ⁻¹	Prafulla P. et. al, 2011
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ (Sulfato de Zirconia)	*Ácido mirístico *Aceite de colza *Metanol (4:1-10:1 y 20:1 @ 150°C)	Pseudo segundo orden	k ₁ = 5.81x10 ⁻² , 5.43x10 ⁻² , 4.66x10 ⁻² respectivamente y k ₂ =1.06x10 ⁻¹ , 1.09x10 ⁻¹ , 1.17x10 ⁻¹ respectivamente (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	Dussadee R. et. al, 2011

Fuente: García Morales, Ruth, (2013). Determinación de la cinética de reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir de aceite de cártamo con metanol utilizando como catalizador Na₂O/NAX. Universidad autónoma de estado de México.

Tabla 2.5 Órdenes de reacción para la obtención de biodiesel a partir de catalizadores homogéneos.

Catalizador	Reactivos y condiciones	Orden de reacción	Constante de velocidad específica	Referencia
CH ₃ OK	*Aceite de ricino *Metanol (8:1 @ 65°C)	Primer orden (respecto a la C _{T0})	0.00491 min ⁻¹	Ramezani K. et. al, 2010
NaOH	*Residuos de aceite *Metanol (3:7 v/v @ 50°C)	Primer orden (respecto a la C _{T0})	0.0078 min ⁻¹	Siddharth J. et. al, 2011
CH ₃ OK	*Aceite de girasol *Acetato de metilo (48:1 @ 55°C)	Segundo orden	2442.2 L/mol min	Abraham C. et. al, 2011
NaOH	*Aceite de jatropha curcas *Metanol (3:7 v/v @ 50°C)	Primer orden (respecto a la C _{T0})	0.008 min ⁻¹	Siddharth J. et. al, 2010
CH ₃ CH ₂ ONa	*Aceite de palma *Etanol (12:1 @ 55°C)	Segundo orden	0.088 dm ³ /mol min	Sanaz S. et. al, 2012

Fuente: García Morales, Ruth, (2013). Determinación de la cinética de reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir de aceite de cártamo con metanol utilizando como catalizador Na₂O/NAX. Universidad autónoma de estado de México.

Al diferenciar la **ec. [2.13]** y sustituir la **ec. [2.14]**, dicha ecuación queda transformada en la **ec. [2.15]**.

$$C_T = C_T (1 - X) \quad [2.14]$$

$$\frac{d}{d} = 0.008 * C_T (1 - X) \quad [2.15]$$

Para determinar el comportamiento de la conversión en función del tiempo en los reactores se realiza un estudio a través de la **ec. [2.16]** de diseño de reactores discontinuos.

$$\tau = C_T \int_0^X \frac{d}{-r_T} \quad [2.16]$$

La **ec. [2.16]** se convierte en la **ec. [2.17]** si se sustituyen las **[2.14]** y **[2.15]** en ella con el objetivo de hacer la ecuación más simple a la hora de derivar para obtener la ecuación final **[2.18]**.

$$\tau = \int \frac{d}{k(1-X)} \quad [2.17]$$

$$\Delta t = \frac{\Delta X}{r_T} \quad [2.18]$$

Capítulo 3. Análisis de los resultados

3.1 Caracterización físico química del aceite de *Jatropha curcas*.

Los análisis del aceite realizados en el laboratorio de biotecnología de la EEPF “Indio Hatuey” y el laboratorio Greentech de la Universidad Federal Río de Janeiro están recogidos en las **tablas 3.1** y **3.2**.

Tabla 3.1 Caracterización del aceite.

Parámetros	Unidad	Resultados
Densidad (15 °C)	g/mL	0.910
Viscosidad (40°C)	mm ² /s	54.5
Índice de Acidez	gNaOH/g aceite	0.7
Humedad	% peso	0.01
Punto de solidificación	°C	-5.0
Punto de inflamación	°C	110

La **tabla 3.1** muestra que el índice de acidez del aceite de *Jatropha curcas* posee un valor fuera de norma, esto afecta considerablemente la degradación del aceite, pues esta propiedad mide la cantidad de ácidos grasos libres que son los que contribuyen a acelerar el proceso de degradación, además de que el contacto con estos ácidos de otros componentes como el oxígeno también aceleran la oxidación. Esto se debe primordialmente a las condiciones de almacenamiento, es necesario evitar el contacto con el aire, con la luz del sol, mantenerlo alejado de las altas temperaturas, etc. Se muestra que el porcentaje de humedad está en norma según las especificaciones dadas en el capítulo anterior, valores pequeños de humedad dificultan durante la reacción la presencia de jabones o geles, productos no deseados en el proceso. Para el caso de la densidad a pesar de encontrarse dentro de los parámetros establecidos su valor está en el límite inferior, lo cual indica que el contenido de energía en el combustible será el menor permisible y que la economía de combustible aunque aceptable no será la mejor. El valor de la viscosidad se encuentra por encima de las especificaciones de calidad, esto posibilita la

pérdida de las características de lubricidad y potencia debido a las fugas en la bomba de inyección del biodiesel que se obtiene a partir de este aceite y se debe básicamente a la presencia de gomas y otros contaminantes. El punto de solidificación está en norma. Para el caso de nuestro país esta no es una variable tan significativa, ya que no se alcanzan temperaturas por debajo de los 0°C, mientras que en países fríos esta es una de las más importantes, pues su utilización como lubricante queda limitada por la formación de cristales en el interior del aceite. El punto de inflamación está en el rango señalado. Esto permite que la formación de mezclas inflamables con el aire sea a temperaturas muy elevadas, permitiendo que el motor pueda calentarse sin lograr alguna explosión.

Tabla 3.2 Composición Orgánica del aceite.

Componentes	Composición (% masa)
Ácido palmítico	12.06
Ácido Palmitoléico	0.54
Ácido esteárico	5.27
Ácido oleico	30.24
Ácido linoléico	51.64
Ácido linolénico	0.16
Ácido mirístico	0.05

La **tabla 3.2** muestra la composición orgánica del aceite, estos valores influyen en la composición del biodiesel resultante. Este aceite está compuesto principalmente por ácido oleico y ácido linoléico.

3.2 Cálculo de los parámetros que determinen las mejores conversiones

Para el estudio de la conversión en el reactor experimental se seleccionan los factores que más influencia tienen en la conversión de triglicéridos, (S.G. Bojan y S. K. Durairaj, 2012, Benavides, A. *et al.* 2007, etc.) los cuales son la temperatura de reacción, la relación molar alcohol: aceite, cantidad de catalizador y tiempo de reacción. Para el caso de la concentración de

catalizador no se utiliza este factor porque para grandes cantidades de NaOH se saponifica la reacción, estas grandes cantidades debidas a los altos índices de acidez del aceite.

3.2.1 Cálculo de los parámetros: relación molar y tiempo por un diseño de experimentos.

Para la realización del diseño experimental se toman los factores mencionados anteriormente, pues según la revisión bibliográfica son los más influenciados en la conversión de triglicéridos en metilésteres de ácidos grasos. Con el fin de semejar los parámetros tiempo, velocidad de rotación y cantidad de catalizador del reactor BIO100 se fijan los valores siguientes, velocidad de rotación 300 rpm y tiempo de reacción 50 minutos. La variable respuesta seleccionada para el análisis de los datos experimentales es la conversión en el reactor experimental de 600mL.

Para los niveles de los factores se toma: para la temperatura de reacción, según Torossi (2006) la reacción puede ocurrir a 25°C y queda limitada por la temperatura de ebullición del metanol (65°C). Se toman como niveles para el diseño de experimentos 50°C y 60°C que es el rango de temperaturas que más se utiliza en la industria según Parawira (2010). Para el caso de la relación molar se toma como nivel bajo 6:1 por ser la que más se utiliza con una base como catalizador en los procesos industriales según Parawira (2010) y 12:1, pues según Castillo, A. *et al.* (2011) es la relación molar adecuada para obtener altos porcentos de conversión. Después de conocer las variables y niveles para el análisis de la influencia de ellos en la conversión del reactor, se selecciona un diseño de experimentos factorial del tipo 2^2 (**Tabla 3.3**) con dos réplicas para cada corrida experimental, lo que incurre en un total de 8 corridas experimentales.

Tabla 3.3 Estructura del diseño experimental factorial 2^2 .

	Nivel bajo	Nivel alto
Temperatura (°C)	50	60
Relación molar	6:1	12:1

Capítulo 3. Análisis de los resultados

El diseño factorial 2^2 según el número de factores, la cantidad de réplicas y los niveles seleccionados se configura de tal forma que se plasma en la **tabla 3.4**, donde además se muestran los nombres de los experimentos con sus respectivas réplicas:

Tabla 3.4 Configuración de los experimentos para el diseño factorial.

Experimento-Réplica		1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2
Variables	Temperatura (°C)	50	50	50	50	60	60	60	60
	Relación Molar	6:1	6:1	12:1	12:1	6:1	6:1	12:1	12:1

Para la realización de los experimentos se utilizan cantidades calculadas por las ecuaciones [2.4] y [2.6], dichos resultados quedan ilustrados en la **tabla 3.5**. Los ensayos incurren en un gasto de aceite de 475.84 mL, 4.7 g de hidróxido de sodio y 242.76 mL de metanol ya que en la tabla antes mencionada no se toman en cuenta los reactivos que se utilizan en las réplicas.

Tabla 3.5 Reactivos utilizados para el diseño.

Reactivos	Unidad	Relación Molar 6:1	Relación molar 12:1	Total
Aceite de <i>Jatropha</i>	mL	118.96	118.96	237.92
Hidróxido de Sodio	G	1.1758	1.1758	2.3516
Metanol	mL	30.35	60.69	121.38

Los volúmenes de biodiesel resultantes que se muestran en la **tabla 3.6** se obtienen a través de un embudo separador que se encarga de la separación de las fases Biodiesel-Glicerol para su posterior decantación por gravedad.

Tabla 3.6 Volúmenes obtenidos en los ensayos experimentales.

Experimentos	Volumen (mL)
1-1	95
1-2	88
2-1	92
2-2	88
3-1	64
3-2	88
4-1	87
4-2	93

Los experimentos con mayores volúmenes son el 1-1, el 2-1 y el 4-2, para el caso del 1-1 que es el de mayor rendimiento se puede decir que estas condiciones bajo las cuales sucede la reacción son las más utilizadas en la industria química a presiones atmosféricas según Parawira (2010), y para los casos restante la relación molar (12:1) propicia la formación de ésteres metílicos de ácidos grasos por encima de la otra relación molar establecida (6:1). Se consideran los errores de medición de volúmenes en probetas, y las pérdidas que ocurren durante la transportación de los reactivos para su posterior análisis, además las pérdidas de biodiesel en la interface durante la decantación en el embudo separador. Para el caso del experimento 3-1 el bajo valor del volumen se debe a que parte del aceite se saponifica durante la reacción dando lugar a la formación de jabones y por tanto a un rendimiento inferior a los que se obtienen en los ensayos restantes.

La **tabla 3.7** muestra los resultados de la variable respuesta (Conversión), la relación de ella con la viscosidad y el rendimiento, el cual se calcula mediante la **ec. [3.1]**.

$$\text{Rend.} = \frac{V_B}{V_A} \quad [3.1]$$

Capítulo 3. Análisis de los resultados

Tabla 3.7 Relación viscosidad, conversión y rendimiento.

Experimento	Viscosidad (Pa*s)	Rendimiento (%)	Conversión (%)	Medias Conv.	Medias Rend.
1-1	0.08669	79.86	23.51	23.74	76.9
1-2	0.07615	73.97	23.96		
2-1	0.06692	77.34	24.41	24.13	75.7
2-2	0.07904	73.97	23.84		
3-1	0.07632	53.80	23.96	23.97	74
3-2	0.07583	73.97	23.98		
4-1	0.06118	73.13	24.72	24.45	75.7
4-2	0.07163	78.18	24.18		

La conversión que se muestra en la **tabla 3.7** se calcula con la **ec. [2.8]**, a través de la concentración final de metilésteres de ácidos grasos la cual se determina por una correlación que se ilustra en la **ec. [2.9]**.

Para los experimentos 1-1 y 2-1 a igual temperatura (50°C) y diferente relación molar, el mayor porcentaje de conversión lo tiene el 2-1, lo cual evidencia que la relación molar alcohol-aceite es un parámetro que influencia tanto en la conversión como en la velocidad de la reacción. Lo mismo ocurre para el 3-1 y el 4-1 se mantiene constante la temperatura (60°C) y se varían las relaciones molares 6:1 y 12:1 respectivamente con resultados de conversión superiores para el caso del experimento 4-1. Para 1-1 y 3-1 con relación molar constante (6:1) y valores de temperatura diferentes la mayor conversión se obtiene para el 3-1, aunque su valor no difiere mucho del que se obtiene en el ensayo 1-1. Los resultados muestran que a pesar de tener un carácter significativo la temperatura tiene una influencia inferior a la de la relación molar. Igual pasa para el 2-1 y el 4-1 que a valores de relación molar constante (12:1) y temperaturas diferentes posibilitan que la mayor conversión se obtenga para el segundo caso aunque la diferencia de los valores entre un experimento y otro no son tan significativos. Bajo las condiciones óptimas de los parámetros resultantes del diseño de experimento se alcanzan rendimientos cercanos al 80%.

Capítulo 3. Análisis de los resultados

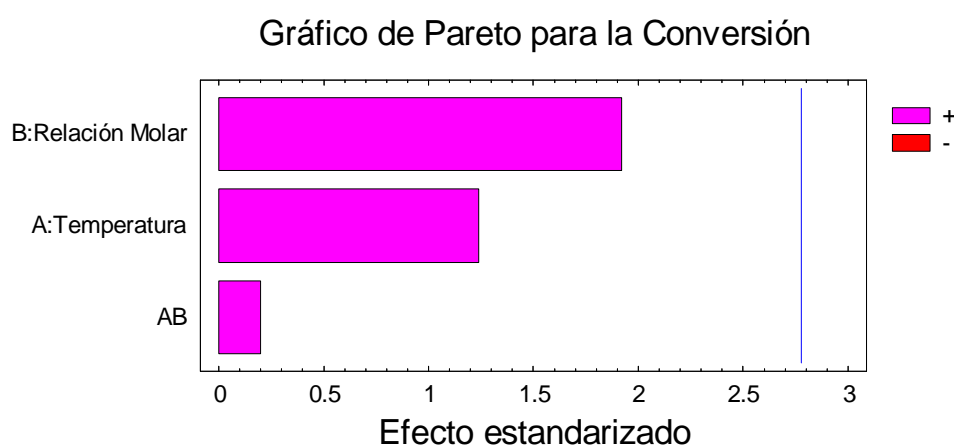
La **tabla 3.8** muestra cada uno de los efectos e interacciones estimados. Los valores numéricos de los efectos estudiados para determinar la influencia de ellos en la conversión del reactor experimental muestra que el de mayor influencia lo tiene la relación molar alcohol aceite.

Tabla 3.8 Efecto cuantitativo de los factores en la conversión del reactor.

Efecto	Valor
A: Temperatura	0.28
B: Relación molar	0.435
AB	0.045

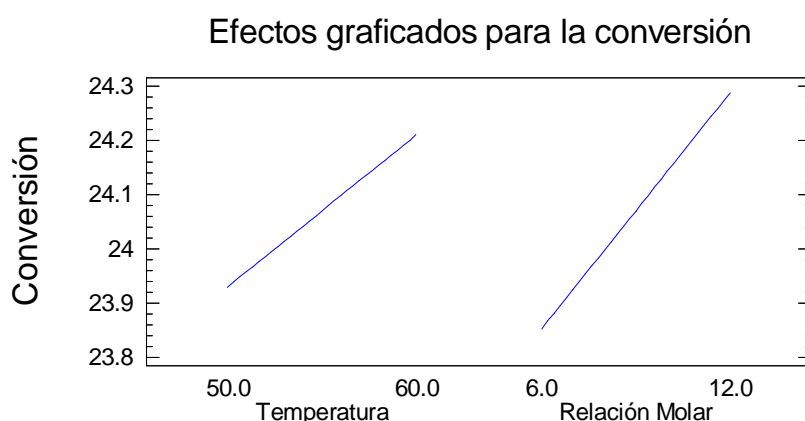
Según el gráfico de Pareto (**Figura 3.1**), elaborado con un 95% de confianza, de los factores que se analizan: relación molar alcohol aceite, temperatura e interacción de ambos, todos tienen una influencia positiva en la conversión, y la relación molar es la de mayor significación en la conversión de triglicérido. Otro de los efectos significativos es la temperatura de reacción, en este caso la relación molar tiene una mayor influencia que la temperatura en cuanto a la transformación de triglicéridos en metilésteres de ácidos grasos. El diagrama de Pareto demuestra el análisis que se realiza de la **tabla 3.7**, donde al igual que en esta figura la relación molar es el efecto de mayor influencia.

Figura 3.1 Gráfico de Pareto para la Conversión.



La **figura 3.2** muestra a través de líneas los efectos estudiados y su influencia en la conversión. Esta figura muestra al igual que el diagrama de Pareto que la relación molar alcohol aceite es la de mayor significancia, esto se demuestra por la pendiente tan inclinada que representa su línea en comparación con la de la temperatura.

Figura 3.2 Influencia de los efectos en la conversión del reactor.



Las **figuras 3.3 y 3.4** muestran que los valores óptimos bajo las condiciones de análisis y los valores de la variable respuesta obtenida son: para la relación molar alcohol aceite 12:1 y para la temperatura 60°C. Estos valores óptimos

Figura 3.3 Superficie respuesta estimada.

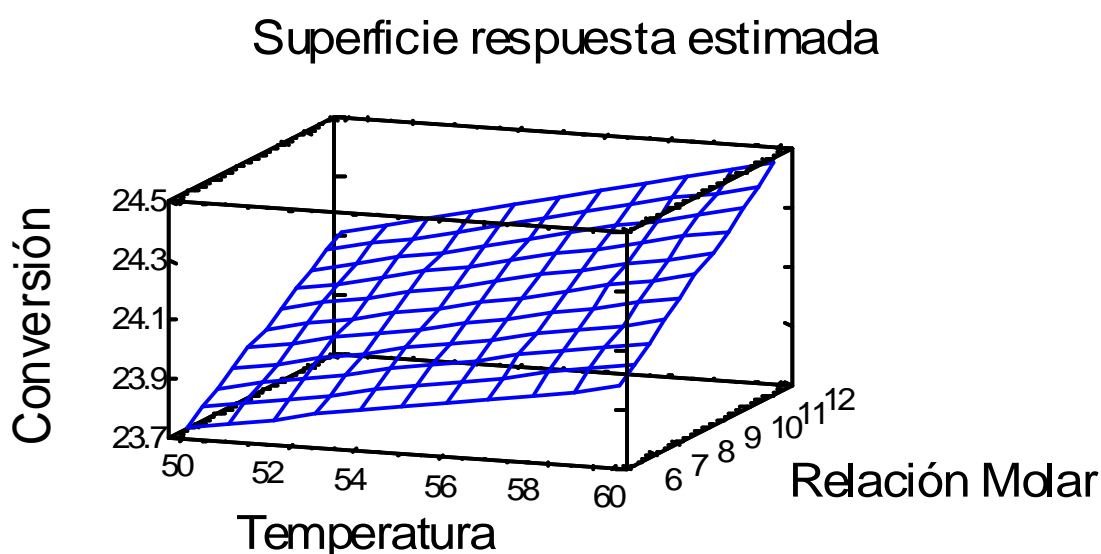
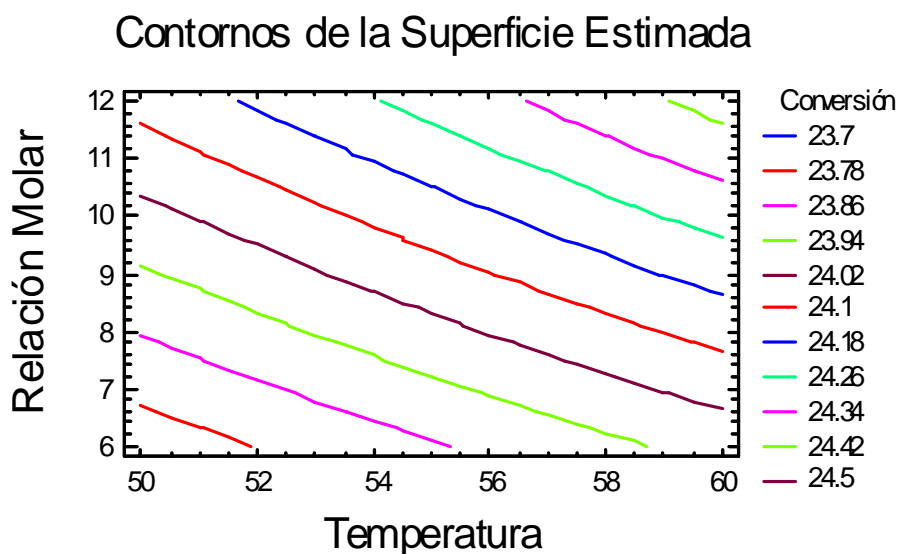


Figura 3.4 Contornos de la superficie de respuesta estimada.



3.2.2 Influencia del tiempo en la conversión del reactor

Para determinar el comportamiento de la conversión del reactor con respecto al tiempo se parte de la ecuación de diseño de un reactor discontinuo isotérmico y además se considera que la reacción es de pseudo primer orden (Bibliografía) por lo tanto si se resuelve la integral representada en la **ec. [2.17]** y se despeja la constante cinética de la reacción queda:

$$k = \frac{-\ln(1-X)}{t} \quad [3.2]$$

Dónde:

k: Constante cinética de la velocidad de reacción.

X: Conversión de triglicéridos en metilésteres de ácidos grasos.

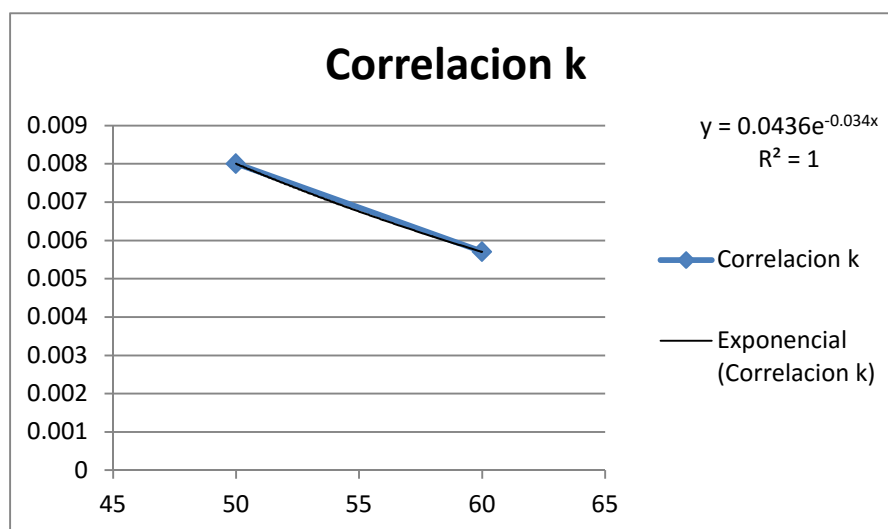
El valor de la constante a 60°C y bajo las condiciones experimentales, tiempo 50 minutos y conversión 25% para la mejor combinación obtenida en el diseño experimental resulta 0.0057 min^{-1} . Para la comprobación de este resultado se realiza una correlación experimental con los valores de la constante a 50°C y 60°C donde se obtiene la **ec. [3.2]** y la **figura 3.5**.

$$k = 0.0436 * e^{-0.034 * T} \quad [3.3]$$

k: Constante cinética de la velocidad de reacción.

T: Temperatura a la cual se quiere determinar la constante.

Figura 3.5 Correlación de la constante cinética a diferentes temperaturas



Con la ecuación exponencial anterior y las condiciones de temperatura a las condiciones experimentales óptimas se comprueba que el valor de la constante cinética obtenido a partir de la ecuación de diseño de reactores discontinuos es la adecuada para la temperatura de trabajo. La **tabla 3.7** muestra los valores de las constantes a diferentes temperaturas. Se observa que la constante cinética calculada por la ecuación de diseño y por la correlación no tiene una diferencia significativa.

Tabla 3.7 Valores de la constante cinética a diferentes temperaturas

K (50°C)	K (60°C) Ec. Diseño	K (60°C) Correlación
0.008	0.0057	0.0056

Capítulo 3. Análisis de los resultados

Con el valor de la constante cinética a la temperatura de 60°C y la ecuación de diseño del reactor cuando se utiliza el método de incremento finito se obtiene la **tabla 3.9**.

Tabla 3.9 Comportamiento de la conversión en el tiempo.

X	Ra	Ra (Prom)	1/Ra prom	t	T
0	0.0057	0.0057	175.44	0.00	0.00
0.15	0.004845	0.0052725	189.66	28.45	28.45
0.25	0.004275	0.00456	219.30	21.93	50.38
0.35	0.003705	0.00399	250.63	25.06	46.99
0.45	0.003135	0.00342	292.40	29.24	54.30
0.55	0.002565	0.00285	350.88	35.09	64.33
0.65	0.001995	0.00228	438.60	43.86	78.95
0.75	0.001425	0.00171	584.80	58.48	102.34
0.85	0.000855	0.00114	877.19	87.72	146.20
0.95	0.000285	0.00057	1754.39	175.44	263.16
0.99	5.7E-05	0.000171	5847.95	233.92	409.36

La **tabla 3.9** muestra que bajo las condiciones experimentales es posible alcanzar mayores resultados en la conversión cuando aumenta el tiempo de residencia en el reactor, donde para valores de conversión por encima del 95% se necesitan tiempos de residencia de hasta 8 horas. Este resultado semeja a los alcanzados por Castillo, A. *et al.* (2011), donde para 75°C de temperatura de reacción, relación molar alcohol aceite 12:1 y velocidad de agitación 500rpm con catalizador etanol el valor de la conversión se acerca mucho al 100% para tiempos de 6 horas. Según Parawira, W. (2010) para lograr conversiones cercanas al 100% se necesitan tiempos de reacción altos. Según García, R. (2013) el uso de catalizadores homogéneos con las condiciones de operación temperatura entre los 40 y 60 °C los tiempos de reacción para el alcance de buenos rendimientos de ésteres son de 3 horas o más. Esto comprueba la afirmación de que bajo las condiciones de operación experimental utilizadas para el diseño factorial se necesitan tiempos de residencia superiores al

utilizado y que esta variable es significativa en el estudio de las reacciones de transesterificación en los reactores discontinuos.

3.3 Estudio técnico económico

Considerando que la EEPF “Indio Hatuey” consume mensualmente una cantidad de combustible equivalente a los 10 000 litros de diesel (petróleo), en las actividades de producción y otras tareas indirectas, y produce alrededor de los 900 litros por mes de biodiesel por cada 1 286 litros de aceite de *Jatropha curcas*, siendo esta relación el rendimiento del reactor (70%). Si se produjera biodiesel bajo los parámetros de operación obtenidos en la investigación se aumentaría el rendimiento del reactor, hasta un 90% o superior, alcanzando a producir hasta 1 157.4 litros de biodiesel al mes. Si el precio del petróleo estuviera constante y su valor fuera de 1CUC, el capital destinado al diesel sería de 10 000CUC, el cual con el aumento del rendimiento del BIO100 disminuiría en 1157.4CUC para un monto final de 8 842.6CUC. La disminución representaría un ahorro del 12% del capital total destinado al diesel. Este porcentaje aunque no representa un valor considerable hay que destacar que la empresa se encuentra en los inicios de la producción de este biocombustible por lo que se espera que en años posteriores la sustitución del biodiesel pase de parcial a total.

Conclusiones

1. Se determina la combinación adecuada de los parámetros de operación determinantes en el proceso que conducen a rendimientos superiores por lo que la hipótesis queda verificada.
2. Los parámetros de operación que más influencia manifiestan en el rendimiento del reactor son: relación molar alcohol: aceite, temperatura y tiempo de reacción para cantidades constantes de catalizador.
3. Los valores de los parámetros fundamentales de operación son: relación molar alcohol: aceite 12:1 y temperatura 60°C para volumen de catalizador constante.
4. Se comprueba que a medida que aumenta el tiempo de residencia en el reactor aumenta la conversión de la reacción y con ello su rendimiento.
5. Para la reacción de transesterificación con aceite de *Jatropha curca* y catalizador metóxido de sodio a una temperatura de 60°C la constante cinética de esta reacción de pseudo primer orden es 0.0057 min⁻¹.

Recomendaciones

-) Aplicar los parámetros de operación resultados del diseño experimental ,al reactor BIO100 de la EEPG “Indio Hatuey” para tiempos de reacción de alrededor de 8 horas.
-) Continuar el estudio de la conversión del aceite de *Jatropha curca* con nuevos niveles de temperatura.

Bibliografía

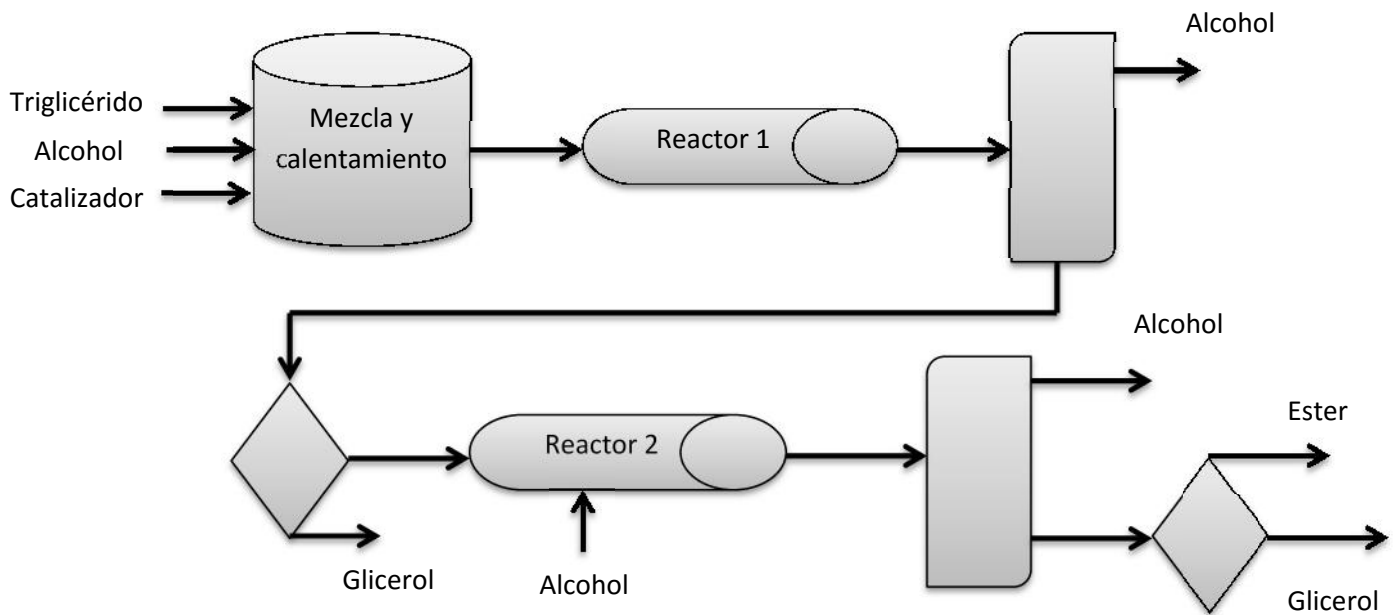
1. Achten, *et al.* (2008) *Jatropha* biodiesel production and use. The Public Acces Computer Systems Reviw. Leven, Belgium Vol 1, No.1Visto en: www.sciencedirect.com.
2. Agarwal D., Agarwal A. (2007). Performance and emission characteristics of a *Jatropha Curcas* oil (preheated and blends) in a direct injection compression ignition engine. Int. J. Appl. Therm. Eng.
3. Aguillón J. (2005). Estimación del Recurso y Prospectiva Tecnológica de la Biomasa como Energético Renovable en México. Institución de biotecnología UNAM,
4. Andersen, O., Weinbach, A. (2010). Residual animal fat and fish for biodiesel production. Potentials in Norway. Biomass and Bioenergy,
5. Ashwani, K. y Satyawati, S. (2008). An evaluation of multipurpose oil crop for industrial uses (*Jatropha Curcas L.*): A review. ScienceDirect. Centre for Rural Development & Technology, Indian Institute of Technology, Delhi, Hauz Khas, New Delhi, India.
6. Atabani, A.E. *et al.* (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. Renewable and Sustainable Energy Reviews,
7. Barnwal B.K, Sharma M.P. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. Renew. Sustain. Energ.
8. Benavides, A. *et al.* (2007). El biodiesel de aceite de higuera como combustible alternativo para motores diesel. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.
9. Benjumea, H. Agudelo, J. Cano, G. (2004). Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. Scientia et Technica año X, No 24.
10. Biodiesel: Especificaciones ASTM, (2012). Disponible en: <http://www.biodisol.com/biodiesel-que-es-el-biodiesel-definición-de-biodiesel-materias-primas-más-comunes/biodiesel-especificaciones-astm-normas-de-calidad-del-biodiesel>.

11. Bojan, S.G., Durairaj, S.K. (2012) Producing Biodiesel from High Free Fatty Acid *Jatropha Curcas* Oil by A Two Step Method- An Indian Case Study. Journal of Sustainable Energy and Environment,
12. Castillo, A., Velásquez, J. y Cuartas, P., (2011). Obtención de biodiesel a partir de *Jatropha Curcas* L. por transesterificación etanólica. Revista Investigaciones Aplicadas. Medellín, Colombia.
13. Dehgan B. L. y G. Webster. (1979). Morfología y relaciones infragenéricas del género, University of California Press. ISBN 05-200-95855.
14. Encinar, J. M. *et al.* (1999). Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara Cardunculus* L. Oil. Industrial and Engineering Chemistry Research.
15. Espinoza, A., Palmay, P. (2009). Diseño y construcción de un reactor *batch* para la obtención por transesterificación de biodiesel a partir de aceite de cocina reciclado. Ecuador.
16. European Union, (2008). Renewable and Sustainable Energy Reviews,.
17. Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, (2012). Cifras Informativas del Sector Biocombustibles biodiesel de palma de aceite.
18. Freedman B., Butterfield, R. y Pryde, E. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. JAOCS.
19. Freedman B., Pryde E. y Mounts, T. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. Journal of the American Oil Chemists Society (JAOCS).
20. Fukuda H. *et al.* (2001) Biodiesel fuel production by transesterification of oils. J. Biosci. Bioeng.
21. García, I. (2016). Optimización de las condiciones de reacción en la obtención de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha Curcas*. Reacción en una etapa. Trabajo de fin de grado. Universidad de La Laguna.
22. García, R. (2013). Determinación de la cinética de reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir de aceite de cártamo con metanol utilizando como catalizador $\text{Na}_2\text{O}/\text{NAX}$. Tesis para optar por el título de ingeniero químico. Universidad autónoma del Estado de México.

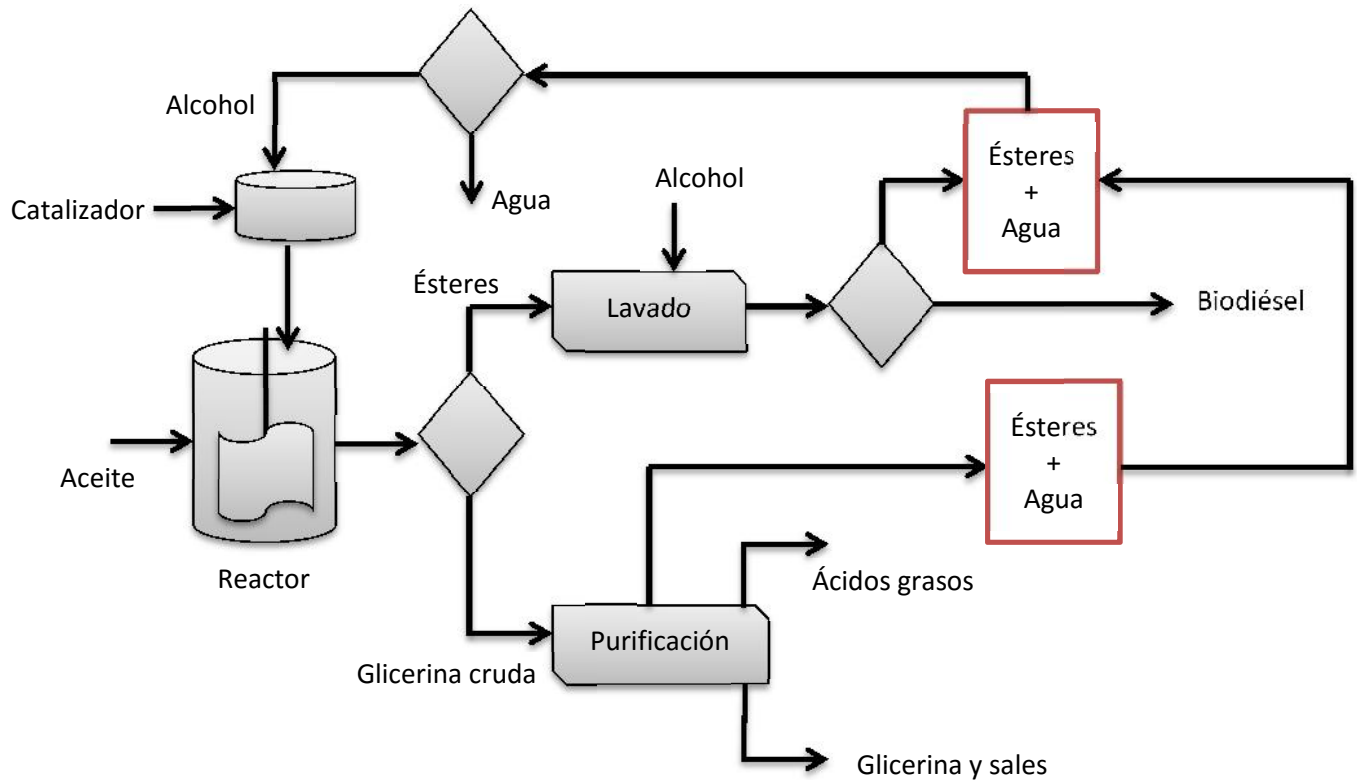
23. Heller, J. (1996). Piñoncillo. *Jatropha curcas* L. Promoción de la conservación y la utilización de cultivos infrautilizados y olvidadas. Instituto de Genética Vegetal y Plantas de Investigación, Gatersleben-Instituto Internacional de Recursos Fitogenéticos, Roma, Italia. p. 44.
24. Huaping, Z. *et al.* (2006) Preparation of biodiesel catalysed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chin. J. Catal.*
25. Larosa, R. J. (2010). *Proceso para la producción de Biodiesel* (metiléster o ésteres metílicos de ácidos grasos). Refinación de glicerina.
26. Lenspiel, O. (1987). Ingeniería de las reacciones químicas. España: Editorial Reverté.
27. Ma, F., Clements, L. y Hanna, M. (1998). The effect of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. *ASAE* 41:1261.
28. Ma, F., Hanna M.A. (1999). Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*.
29. Marchetti, J. M. *et al.* (2007). *Possible methods for biodiesel production*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
30. Martínez Herrera J., *et al.* (2006). Composición química, tóxico / antimetabólica mandantes, y los efectos de distintos tratamientos, sobre sus niveles, de cuatro procedencias de *Jatropha curcas* L. de México, *Food Chemistry*. 96:80-89.
31. Meher, L.C. *et al.* (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
32. NC ISO 660: (2013) Aceites y grasas de origen animal y vegetal. Determinación del Índice de acidez y la acidez. Cuban National Bureau of Standards.
33. Openshaw, K. (2000). Un examen de *Jatropha curcas*: un aceite vegetal promesa incumplida, la biomasa y bioenergía. 19, 1-15.
34. Parawira, W. (2010). Biodiesel production from *Jatropha Curcas*: A review. *Scientific Research and Essays*.
35. Pramanik, K. (2003). Properties and use of *Jatropha Curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Int. J. Renew. Energy*.

36. Ranganathan, S.V. *et al.* (2008) An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresour. Technol.*
37. Reyes, Primitivo. (2009). Diseño de experimentos. Teoría. Curso de Diseño de experimentos.
38. Ribeiro, Luiz, (2007). Perspectivas para el biodiesel en Centroamérica: Costa Rica, El Salvador, Guatemala y Honduras. Naciones Unidas, Comisión Económica para América Latina y El Caribe Convenio CEPAL, República Federal Alemana.
39. Sotolongo, J.A., *et al.* (2007). Potencialidades energéticas y medioambientales del árbol *Jatropha curcas* en las condiciones climáticas de la región semiárida de la provincia de Guantánamo. *Tecnología Química*. XXVII, 2.
40. Srivastava A., Prasad R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renew. Energy Rev.*
41. Tapanes N., Aranda D. y Mesquita J. Transesterificação dos Glicerídeos do Óleo de *Jatropha Curcas* L. Estudo Teórico. I Congreso Rede Brasil Tecnología Biodiesel, 2006.
42. Tejada C. *et al.* (2013). Obtención de biodiesel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal. Universidad de Caldas.
43. Torossi, F.D. (2006). Reacciones en contexto: la transesterificación en la producción de biodiesel a partir de aceite de fritura usado. Universidad Nacional de Entre Ríos, Argentina.
44. Turmuzi M., *et al.* (2004). La producción de carbón activado del depósito de CO₂ por la activación, de carbono. 42, 453-455.
45. Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. (2004). La producción de biodiesel. Tecnología. Laboratorio Nacional de Energía Renovable. Golden, Colorado.
46. Vicente, A. C. (2012). Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis. Universidad de Extremadura. Brasil.
47. Wang, Y. *et al.* (2007). Preparación de biodiesel a partir de aceite de cocina usado, a través de un proceso catalizado de dos pasos. *Energía Conversión y Gestión*.

48. Castillo, A.; Velasquez, J. y Cuartas, P. (2011). Obtención de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha curcas* por transesterificación etanólica. Revista de Investigaciones Aplicadas. Universidad Pontificia Bolivariana, Colombia. Disponible en:
<http://revistas.upb.edu.co/index.php/investigacionesaplicadas/article/view/801>.

Anexo 1: Proceso de obtención de biodiesel mediante reactores de flujo pistón.

Fuente: Espinoza, A., Palmay, P. (2009). Diseño y construcción de un reactor *batch* para la obtención por transesterificación de biodiesel a partir de aceite de cocina reciclado. Ecuador.

Anexo 2: Proceso discontinuo de obtención de biodiesel a partir de reactores de mezcla completa.

Fuente: Espinoza, A., Palmay, P. (2009). Diseño y construcción de un reactor *batch* para la obtención por transesterificación de biodiesel a partir de aceite de cocina reciclado. Ecuador.

Anexo 3: Reactor BIO 100MkV



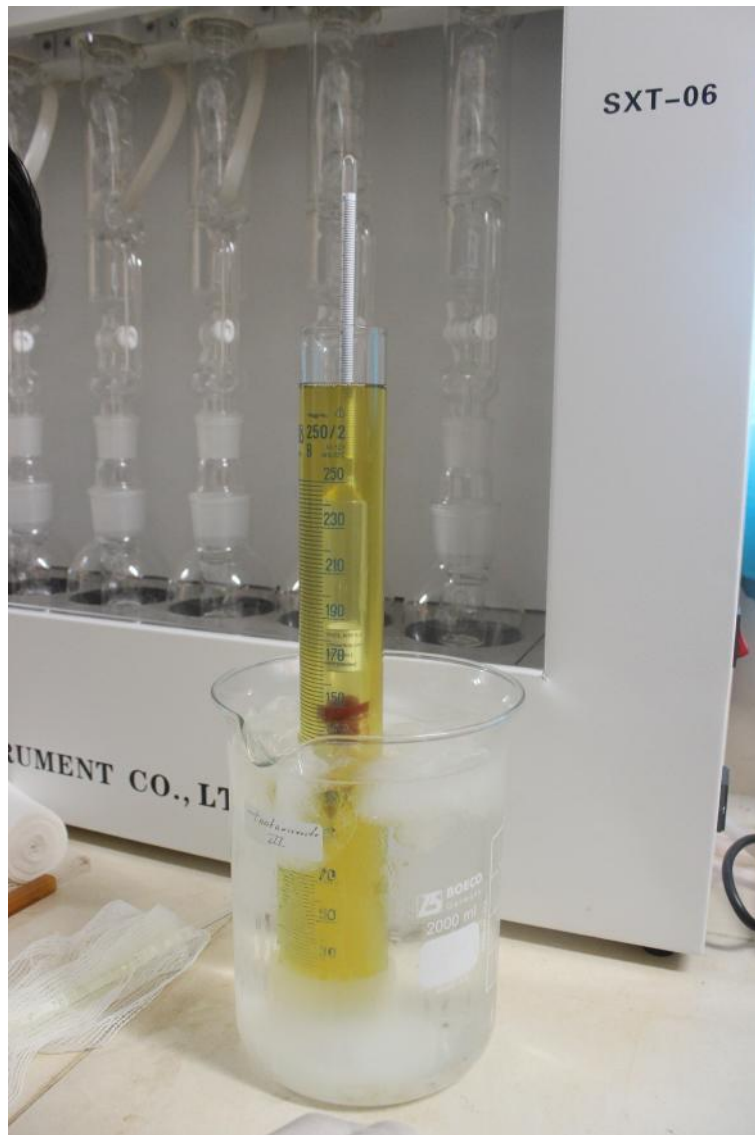
Anexo 4: Determinación de la humedad del aceite y el biodiesel.



Anexo 5: Determinación del índice de acidez y la cantidad de catalizador.



Anexo 6: Determinación de la densidad del aceite a 15°C.



Anexo 7: Cálculo de la viscosidad del aceite.



Anexo 8: Tabla del gradiente de azisallamiento según la velocidad para el cilindro S1.

Velocidad	Gradiente de azisallamiento (s⁻¹)
1b	1.8
2b	3.24
1a	3.6
3b	5.4
2a	6.48
4b	9.72
3a	10.8
5b	16.2
4a	19.44
6b	29.16
5a	32.4
7b	48.6
6a	58.3
8b	85.7
7a	97.2
9b	145.8
8a	175
10b	262.4
9a	291.6
11b	437.4
10a	524.9
12b	787
11a	875
12a	1574

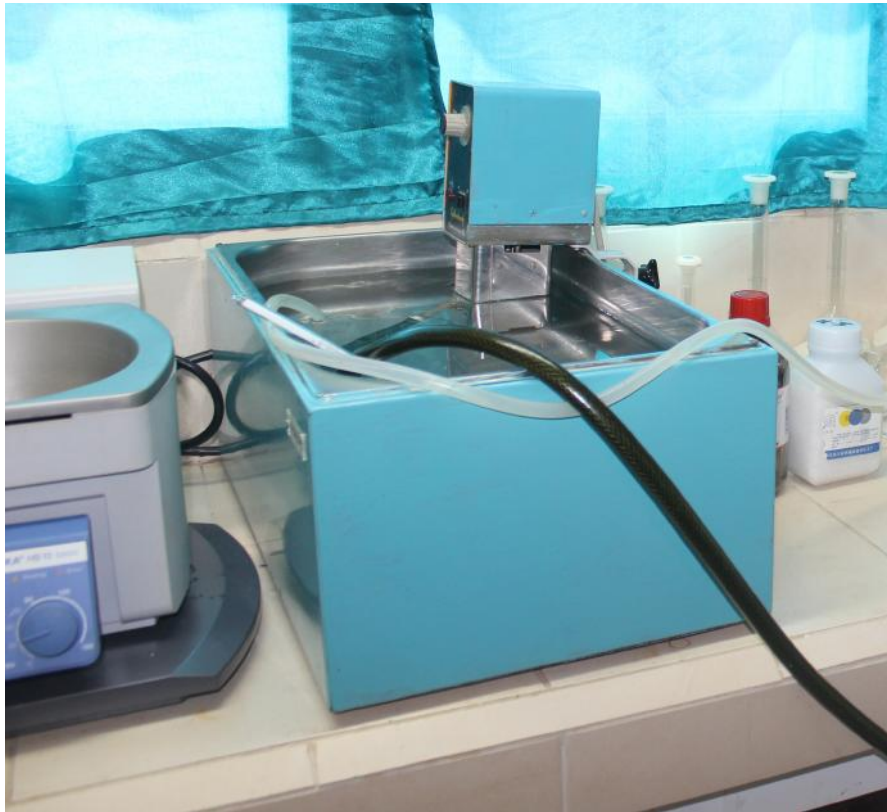
Anexo 9: Constante de los cilindros.

Cilindro	Z(I) dyn/cm² skt	Z(II) dyn/cm² skt
N/N	3.20	31.20
S/S1	5.72	56.20
S/S2	6.03	59.60
S/S3	7.95	78.50
H/H	27.80	277.80

Anexo 10: Sistema de reacción en el reactor experimental de 600mL.



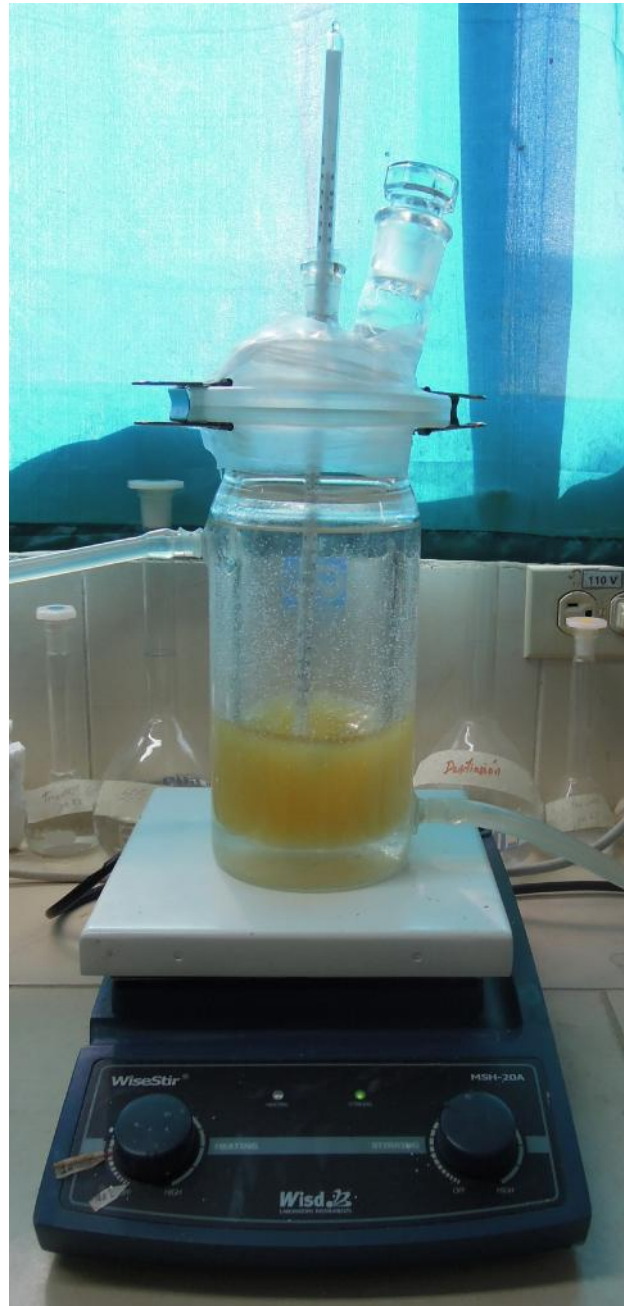
Anexo 11: Sistema de calentamiento del reactor experimental.



Anexo 12: Creación del metóxido de sodio.



Anexo 13: Reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha curcas*.



Anexo 14: Proceso de decantación en un embudo separador.



Anexo 15: Resultado del experimento 1-1 y 1-2.



Anexo 16: Resultado del experimento 2-1 y 2-2.



Anexo 17: Resultado del experimento 3-1 y 3-2.



Anexo 18: Resultado del experimento 4-1 y 4-2.

