



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA- FUENTES RENOVABLES

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

**ESTRATEGIAS Y NUEVAS TÉCNICAS PARA LA OPTIMIZACIÓN DE LA
OBTENCIÓN DE BIODIESEL Y MEZCLAS CON COMBUSTIBLE DE AVIACIÓN
(AVGAS 100 LL Y JP1)**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.C Juan Edgar Andrade Duran

TUTOR
Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph IER - UNAM

COMITÉ TUTORAL
Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez IER - UNAM
Dr. Alberto Armando Álvarez Gallegos
Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería
Dr. Joel Moreira Acosta
Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería
Dra. Alina Juantorena Ugás
Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería

MÉXICO, D. F. MAYO DE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
Antecedentes	2
Hipótesis.....	5
Objetivo General	5
Justificación.....	6
1. FUNDAMENTOS TEORICOS	9
1.1 Biodiesel.....	9
1.2 Transesterificación	9
1.2.1 Variables que influyen en la conversión.....	11
1.2.2 Procesos catalíticos en la transesterificación.....	12
1.3 Elaboración de biodiesel	15
1.4 Uso de mezclas de biodiesel.....	17
1.5 Contenido energético del biodiesel	19
1.6 Procesos de separación.....	20
1.6.1 Sedimentación	21
1.6.1.1 Teoría del movimiento de las partículas a través de un fluido	21
1.6.1.2 Sedimentación frenada.....	24
1.6.1.3 Efecto de pared y sedimentación libre.....	26
1.6.1.4 Centrifugación	26
1.7 Queroseno.....	28
1.8 Bioqueroseno.....	29
1.8.1 Incompatibilidades químicas	31
1.8.1 Incompatibilidades físicas	31
2. MATERIALES Y METODOS	34
2.1 Materias primas	34
2.1.1 Palma Africana o de aceite (<i>Elaeis guineensis jacq</i>)	35
2.1.2 Frijol de soya (<i>Glycine Max L., Merril. Familia Leguminosas</i>).....	36
2.1.3 Girasol (<i>Helianthus annuus L.</i>).....	37
2.2 Técnicas usadas para elaborar biodiesel.....	38
2.2.1 Elaboración de biodiesel con aceite vegetal reciclado	39

2.2.2 Neutralización de los ácidos grasos libres	40
2.2.3 Esterificación de los ácidos grasos libres	41
2.3 Obtención de biodiesel de grasa de pollo	42
2.3.1. Metodología para la obtención de grasa de pollo	42
2.3.2. Biodiesel de grasa de pollo	43
2.4. Caracterización de biodiesel.....	44
2.4.1. Especificaciones del biodiesel (ASTM International 2009).....	44
2.5. Metodología para caracterización con cromatografía de Gases y Masas	47
2.6. Elaboración de biodiesel escala planta piloto experimental	48
2.7. Separación de los productos de la transesterificación	50
2.8. Determinación del diámetro de una partícula de glicerina	51
2.9. Purificación del biodiesel	53
2.9.1 Lavado del Biodiesel (con agua)	53
2.10 Obtención de bioqueroseno	56
2.10.1 Materias primas	57
2.10.2 Metodología de mezclas Bioqueroseno - Queroseno	58
2.10.3 Caracterización de mezclas Bioqueroseno - Queroseno	59
2.10.3.1Especificaciones bioqueroseno (ASTM International D1655, 1958 y D7566 2011).	59
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
3.1. Condiciones óptimas de producción biodiesel	63
3.1.1. Materiales y métodos.....	63
3.1.2. Resultados y discusión	65
3.2 Obtención de biodiesel de grasa de pollo, girasol, palma, soya y reciclado.	69
3.2.1. Materiales y métodos.....	69
3.2.2. Resultados y discusión	69
3.3 Purificación adecuada de Biodiesel.....	73
3.3.1 Materiales y métodos.....	73
3.3.1.1 Experimentos con Silicato de Magnesio.....	73
3.3.1.2 Experimentos con agua.....	74
3.3.2 Resultados y discusión	76
3.4 Planta piloto de Biodiesel.....	84
3.4.1 Materiales y métodos.....	85

3.4.2 Resultados y discusión	87
3.4.2.1 Especificaciones operativas de la planta piloto	87
3.4.2.2 Costo de un litro de biodiesel elaborado en la planta piloto	87
3.5.1 Materiales y métodos.....	89
3.5.1.1 Rendimiento.....	90
3.5.1.2 Perfil de esteres metílicos	91
3.5.1.3 Viscosidad.....	92
3.5.1.4 Índice de Acidez	93
3.5.1.5 Densidad	94
3.5.1.6 Punto de inflamación	95
3.5.1.7 Punto de Cristalización	97
3.5.1.8 Poder Calorífico.....	98
3.5.1.9 Corrosión al cobre.....	100
3.5.2 Resultados y discusión.....	101
4. CONCLUSIONES.....	105
4.1 Silicato de magnesio.....	105
4.2 Biodiesel de grasa de pollo.....	106
4.3 Planta de Biodiesel.....	107
4.4 Bioqueroseno.....	107
4.5 Recomendaciones.....	107
Anexos	113

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Cambios en las emisiones de los tubos de escape producidas por el biodiesel.....	18
Tabla 1.2 Contenido energético promedio de B100.....	19
Tabla 1.3 Comparación del contenido energético del diesel convencional y el biodiesel	20
Tabla 1.4 Clasificación de operaciones efectuadas con la centrífuga	27
Tabla 2.1 Porcentaje de ácidos grasos en aceites vegetales (INIFAP 2012).....	34
Tabla 2.2 Reacciones involucradas en la producción de biodiesel.	42
Tabla 2.3 Especificaciones ASTM D 6751 A para biodiesel.....	47
Tabla 2.3.a Detalle de los requerimientos de los combustibles para turbina de aviación de la Norma ASTM 1655.....	61
Tabla 3.1 Combinación de experimento de 27 muestras.....	64
Tabla 3.2 Nombre de elementos y porcentaje de la muestra 1.....	67
Tabla. 3.3 Nombre de elementos y porcentaje de la muestra 14.....	68
Tabla 3.4 Nombre de elementos y porcentaje de la muestra 27.....	68
Tabla 3.5 Nombre de elementos y porcentaje de la muestra.....	70
Tabla 3.6 Composición de ácidos grasos metil ester de biodiesel obtenidos de aceites vegetales incluida la grasa de pollo en el laboratorio.....	72
Tabla 3.7 Principales parámetros importantes caracterizados siguiendo el procedimiento de la norma ASTM D 6751 para biodiesel de diferente fuente obtenido en el laboratorio ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 3.8 Propiedades del agua de Temixco, Méx. (INECC, 2006).....	75
Tabla 3.9 Experimentos con Magnesol	75
Tabla 3.10 Datos de purificación con Silicato de Magnesio al 3%	76
Tabla 3.11 Datos de purificación con Silicato de Magnesio al 2%	77
Tabla 3.12 Datos de purificación con SoMg al 1%	78
Tabla 3.13. Caracterización de combustible (magnesol) ASTM D6751.....	80
Tabla. 3.14 Caracterización de muestras lavadas con agua de grifo	82
Tabla 3.15 Costo del litro de biodiesel.....	88

Tabla 3.16 Matriz de ensayos.....	90
Tabla 3.17 Rendimientos de aceite y biodiesel	91
Tabla 3.18 Perfil de esteres metílicos de las muestras	91
Tabla 3.19 Densidad de las mezclas.....	94
Tabla 3.20 Punto de inflamación de las mezclas	96
Tabla 3.21 Punto de inflamación de las mezclas	97
Tabla 3.22 Poder calorífico de las mezclas.....	100
Tabla 3.23 Clasificación de las mezclas.....	101

INDICE DE GRAFICAS

<i>Grafica 2.1</i> Distribución de los diámetros de partículas de glicerina	52
<i>Grafica 3.1.</i> Comportamiento de la Glicerina contra el tiempo de proceso.....	65
<i>Grafica 3.2</i> Comportamiento de la Glicerina contra la Temperatura de proceso.	66
<i>Grafica 3.3.</i> Comportamiento de la Glicerina contra el exceso de alcohol en el proceso.	66
<i>Grafica 3.4</i> Comportamiento de la Glicerina contra biodiesel con exceso de alcohol	66
<i>Grafica 3.5.</i> Cromatografía de los elementos detectados en la muestra 1 (1hr, 60°C,100%)	67
<i>Grafica3.6</i> Cromatografía de los elementos detectados en la muestra 14 (1.5hr, 75°C, 150%)	67
<i>Grafica 3.7</i> Cromatografía de los elementos detectados en la muestra 21 (2hr, 90°C,200%)	68
<i>Grafica 3.8</i> Cromatografía del biodiesel de grasa de pollo	70
<i>Grafica 3.9</i> Composición de ácidos grasos en la grasa de pollo.....	71
<i>Grafica 3.10</i> Porcentaje y tipo de grasa.....	71
<i>Grafica 3.11</i> Cromatografía, purificación al 3 % de Silicato de Magnesio	77
<i>Grafica 3.12</i> Biodiesel purificado al 3% de Silicato de Mg.	77
<i>Grafica 3.13</i> Cromatografía, purificación al 2 % de Silicato de Magnesio	78

Grafica 3.14 Biodiesel purificado al 2% de Silicato de Mg.	78
Grafica 3.15 Biodiesel purificado al 1% de Silicato de Mg	79
Grafica 3.16 Evolución del Contenido de Metanol vs (L) de Biodiesel(kg) de resina.....	80
Grafica 3.17 Evolución del contenido de jabón en función del tiempo en la purificación de biodiesel con Magnesol en temperatura ambiente.	81
Grafica 3.18 Evolución del contenido del Glicerol en función del tiempo en la purificaciónbiodiesel con Magnesol en temperatura ambiente.	81
Grafica 3.19 Evolución del contenido de glicerol en función del tiempo en la purificación de biodiesel, lavado con agua del grifo a temperatura ambiente y 500 rpm.	83
Grafica 3.20 Evolución del contenido de glicerol en función del tiempo en la purificación de biodiesel por agua des ionizada lavando a temperatura ambiente.....	83
Grafica 3.21 Comparación de biodiesel, destilado y fondo de destilación.....	92
Grafica 3.22 Comparación de viscosidad según norma ASTM D445.....	93
Grafica 3.23 Acidez del biodiesel y mezclas de bioqueroseno.....	93
Grafica 3.24 Valores de densidad de las muestras y comparación con el rango de las normas del JET A-1 Y JPs-8.....	94
Gráficos 3.25 Evolución de la densidad de las muestras, con bioqueroseno en querosenos con y sin aditivos.....	95
Grafica 3.26 Punto de inflamación entre las muestras y las normas para JET A, JET A-1, JP-5 y JP-8	96
Grafica 3.27 Comparación de temperaturas de cristalización de las normas del JP - 5 y Jet - A-1.....	98
Grafica 3.28 Comparación de PCS y PCI según norma ASTM D 240.....	100

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Proceso de producción de biodiesel.....	16
Figura 1.2 Ciclo de vida del CO ₂ con Biodiesel.....	19
Figura 1.3 Proceso industrial de producción de bioqueroseno.....	30
Figura 2.1 Palma africana o de aceite.	35
Figura 2.2 Frijol de soya.	36
Figura 2.3 Girasol.....	37
Figuras 2.4 y 2.5 Se presenta la forma y el lugar donde se llevaron a cabo todas las reacciones de transesterificación a escala laboratorio en la primera etapa.	39
Figuras 2.6 y 2.7 Color de la grasa líquida de pollo con respecto a otros aceites	43
Figuras 2.8 Cromatógrafo de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas	48
Figura 2.9 Esquema de producción de biodiesel planta piloto. Las etapas que aún no se encuentran incorporadas al proceso se indican con líneas más tenues.....	48
Figura 2.10 Planta piloto para elaboración de biodiesel	49
Figuras 2.11 Partículas de glicerina contenidas en biodiesel	52
Figura 2.12 Proceso común de purificación de biodiesel con agua	54
Figura 2.13 Método de utilización de purificación con Magnesol.....	56
Figura 2.14 Rotavapor Buchi R-215 automatizado.....	57
Figura 3.1 Combinaciones del experimento.....	64
Figura 3.2. Biodiesel y glicerina (cuantificación)	65
Figuras 3.2 y 3.3 Diseños en 3D de la planta de biodiesel.....	84
Figura 3.4 Plano de construcción	85
Figura 3.5 y 3.6 Instalación de regaderas, termómetros y niveles	85
Figura 3.7 Instalación de bombas, moto reductores y registros	86
Figura 3.8 Instalación de tubería y llaves de paso de PVC	86
Figuras 3.9 y 3.10 Rotavapor Buchi R -215 donde se obtuvo el bioqueroseno	89
Figura 3.11 Apariencia del bioqueroseno.....	90

Figura 3.12 Fondo de destilación	90
Figura 3.13 Viscosímetro Ostwald.....	92
Figura 3.14 Probeta con hidrómetro utilizado.....	95
Figura 3.15 Bomba calorimétrica XRY – 1B utilizada.....	99
Figura 3.16 Tira de cobre y tablilla con el rango de clases de corrosión de tiras cobre....	101

INTRODUCCIÓN

Los aceites vegetales son los candidatos más prometedores a sustituir al diésel derivado de los combustibles fósiles, o por lo menos a ser utilizados en mezclas junto con él. Sin embargo, no son aptos para introducirse directamente en un motor, por lo que es necesario modificar algunas de sus propiedades como son la densidad y la viscosidad para que su desempeño como combustible sea adecuado. Para ello, la estructura de los triglicéridos se transforma a través de una reacción conocida como transesterificación, obteniéndose como producto principal un conjunto de metil ésteres de ácidos grasos conocidos también como biodiesel.

El biodiesel es un combustible que puede usarse solo o combinado con diésel derivado del petróleo, sin necesidad de realizar modificaciones a las máquinas diésel convencionales. Presenta el beneficio de una substancial reducción de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y partículas, además de eliminar los componentes de azufre, por lo que se considera un combustible alternativo limpio. Aunque comparte características con los combustibles fósiles a diferencia de estos combustibles, el biodiesel se degrada aproximadamente cuatro veces más rápido que el diésel proveniente del petróleo; en 28 días el biodiesel contenido en agua se degrada de un 85 a un 88%¹. Además su uso tiene algunos beneficios extras como lo es el reciclaje de grasas y aceites vegetales usados, sus propiedades como lubricante en los motores diésel, así como la facilidad en su manejo y almacenamiento (Freedman, B. 1984).

Pero a pesar de que el biodiesel ya se produce a nivel industrial en algunos países, en países como México se conoce poco sobre las operaciones unitarias que intervienen en el proceso de elaboración de este biocombustible, y por ello la elaboración para su uso y comercialización a mayor escala resulta costosa y poco rentable. Además, la mayoría de los trabajos de investigación relacionados con la obtención de biodiesel enfocan sus esfuerzos a experimentar con los diferentes tipos de aceite que tienen mayor rendimiento, en tanto que restan importancia al proceso de separación y purificación del combustible, así como a la purificación de los subproductos de la reacción. Es por eso que la intención de este trabajo es enfocarse a dichos procesos de purificación del biodiesel, con el fin de determinar si los

¹ EPA (2008) Oil Spill program Update. Tomado de: Summary of Data for Chemical Selection. NCI. Technical Resources International Inc. NO2-CB-07007 (10/00)

procesos propuestos son adecuados para lograr la separación de los metil ésteres, que forman el biodiesel, la glicerina que se obtiene como subproducto de la reacción y analizar otros como el silicato de magnesio sintético; así como las operaciones que se efectúan para lograr que el biodiesel producido se ajuste al estándar ASTM establecido en la norma D6751 A (contenido de glicerol libre y total, metanol, Agua etc.). De igual forma es necesario caracterizar para verificar la calidad del producto y de este modo conocer la eficacia con que se están llevando a cabo las operaciones del proceso propuesto.

Obtenido un biodiesel de buena calidad se puede transformar en otro biocombustible como lo es el bioqueroseno por Isomerización rompiendo las cadenas más largas con el objetivo de evitar la precipitación a baja temperatura de sólidos, reduciendo la longitud media de las cadenas al rango óptimo C10 - C15 y favorece la formación de cadenas ramificadas. La forma más económica y rápida de realizar este proceso sometiendo a destilación el biodiesel en semivacío. En este trabajo se obtiene bioqueroseno de aceite reciclado, y se realiza mezclas con combustible queroseno de aviación a turbina a una proporción del 10, 20 y 30%, y se evalúan las características físico-químicas principales para poder utilizar el biocombustible.

Antecedentes

La transesterificación de los aceites vegetales fue desarrollada en 1853 por los científicos E. Duffy y J. Patrick, muchos años antes de que el primer motor diésel funcionase. El primer modelo de Rudolf Diésel, un monocilíndrico de hierro de 3 metros con un volante en la base funcionó por vez primera en Augusta (Alemania), el 10 de agosto de 1893. En conmemoración de dicho evento, el 10 de agosto se ha declarado "Día Internacional del Biodiésel". Diésel presentó su motor en la Exposición Mundial de París de 1898. Este motor es un ejemplo de la visión de Diésel, ya que era alimentado por aceite de cacahuete un biocombustible, aunque no estrictamente biodiésel, puesto que no era transesterificado. Diésel quería que el uso de un combustible obtenido de la biomasa fuese el verdadero futuro de su motor. En un discurso de 1912, dice: "el uso de aceites vegetales para el combustible de los motores puede parecer insignificante hoy, pero tales aceites pueden convertirse, con el paso del tiempo, importantes en cuanto a sustitutos del petróleo y el carbón de nuestros días" (Freedman, B. 1984).

Durante los años veinte, los fabricantes de motores diésel adaptaron sus propulsores a la menor viscosidad del combustible fósil (diesel) frente al aceite vegetal. La industria petrolera amplió así su hueco en el mercado de los carburantes porque su producto era más económico de producir que la alternativa extraída de la biomasa. El resultado fue, por muchos años, la

casi completa desaparición de la producción de combustibles a partir de biomasa. Sólo recientemente la preocupación por el impacto ambiental y la menor diferencia de precios han hecho de los biocombustibles una alternativa válida.

A pesar del increíble uso de los derivados del petróleo como combustibles, durante los años veinte, treinta y la posguerra mundial, varios países informaron de haber usado aceites como sustituto del diésel. Se detectaron problemas por la diferencia de viscosidad entre el aceite y el diésel, que producía depósitos dentro de la cámara de combustión y los inyectores. Algunos intentos para superar esto fueron aplicar una pirólisis y craqueo al aceite, mezclarlo con diésel de petróleo o etanol, o calentarlo (Amish P. 2010).

El 31 de agosto de 1937, G. Chavanne de la Universidad de Bruselas, Bélgica, obtuvo la patente por “transformar aceites vegetales para su uso como combustibles”. La patente describía la transesterificación del aceite usando etanol o metanol para separar la glicerina de los ácidos grasos y reemplazarla con alcoholes de cadenas cortas. Esta fue la primera producción de biodiésel. Más recientemente, en 1977, Expedito Parente, científico brasileño, inventó y patentó el primer proceso industrial de producción de biodiésel. Actualmente, Tecbio, la empresa de Parente, trabaja junto con Boeing y la NASA para certificar bioqueroseno. Entre 1978 y 1996, el National Renewable Energy Laboratory (NREL) estadounidense ha experimentado el uso de algas como fuente de biodiésel, dentro del Aquatic Species Program. La experimentación del NREL, tras 16 años, está estancada debido a que el programa de investigación carece de financiación.

En 1979 se iniciaron en Sudáfrica investigaciones sobre cómo transesterificar aceite de girasol en diésel. Finalmente en 1983, el proceso de cómo producir biodiésel de calidad fue completado y publicado internacionalmente. Gaskoks, una industria austríaca, obtuvo esta tecnología y estableció la primera planta piloto productora de biodiésel en 1987 y una industrial en 1989 (Freedman, B. 1984).

Durante la década de los 90, se abrieron muchas plantas en muchos países europeos, entre ellos la República Checa, Alemania y Suecia. Francia ha lanzado la producción local de biodiésel (conocido localmente como diéster) obtenido de la transesterificación del aceite de colza. Va mezclado en un 5% en el combustible diésel convencional, y en un 30 % en el caso de algunas flotas de transporte público. Renault, Peugeot y otros productores han certificado

sus motores para la utilización parcial con biodiésel, mientras se trabaja para implantar un biodiésel del 50% (Amish P. 2010).

En septiembre del año 2005, Minnesota fue el primer estado estadounidense que obligaba un uso de, al menos, un 2% de biodiésel.

En 2008, la ASTM (American Society for Testing and Materials) publicó los estándares y especificaciones de mezcla de biodiésel.

Con respecto a la obtención y utilización del bioqueroseno desde el 2001 se empiezan a ver estudios como el de Dunn que estudia las propiedades de un combustible formado por mezclas de metil éster de soja entre un 10% y un 30% con los querosenos JP-8 y JP-8+100. Otro como Dagaut examina la oxidación del queroseno Jet A1 y se compara con la de un bioqueroseno compuesto por una mezcla de queroseno y metil éster de colza en proporción 80/20 molar. En 2008 Korres y Gupta estudian el comportamiento del queroseno JP5 frente al diésel y a un biodiesel elaborado a partir de grasas animales en un motor diésel y llegan a la conclusión de que el empleo de biodiesel reduce significativamente la emisión de partículas pero incrementa las emisiones de NOx así como el consumo total de combustible. También se comprueba que la mezcla de biodiesel con queroseno incrementa el consumo especialmente a alta carga

También se han realizado estudios relativos a la producción de bioqueroseno mediante procedimientos distintos a la destilación del biodiesel (FAME), siendo los más relevantes los procedimientos Fischer-Tropsch (FT) y los querosenos parafínicos sintéticos bioderivados (Bio-SPK). En estos estudios se analiza la energía específica del combustible o poder calorífico (energía por unidad de masa) que es importante de cara a determinar la viabilidad de los combustibles alternativos debido a que la aeronave debe volar distancias fijas antes de repostar.

Con síntesis Fischer-Tropsch o hidroprocesamiento de aceites renovables, se puede reducir el consumo energético de la aeronave un 0.3%. Asimismo, los combustibles con reducida energía específica, como los metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel y bioqueroseno) y alcoholes, dan lugar a un incremento de volumen de combustible y a un descenso del poder calorífico. La eficiencia energética no se ve afectada negativamente si esos combustibles se emplean en el transporte terrestre, (Hileman 2010)

En México El ITESM, Campus Monterrey comenzó estudios de producción y caracterización en el año 2004 y lo concluyo con la instalación de una planta piloto experimental, igualmente otras instituciones como la universidad de Guadalajara tienen sus proyectos propios, estados como el de Chiapas han apoyado en gran manera a los productores para la siembra de *Jatropha curca*, para la extracción de aceite para producción de biodiesel y ha puesto en funcionamiento una flota de autobuses que operan con B-20 (Revoredo, Omar, 2006)

En el IER-UNAM comienzan los estudios de biodiesel en 2005 principalmente desde el punto económico de la mano del grupo de economía de la energía, en 2007 en el laboratorio de hidrogeno se empieza a experimentar la producción de biodiesel para mejorar la eficiencia de su producción. Una de las metas de este trabajo es precisamente obtener un proceso totalmente eficiente y limpio para no dañar al medio ambiente, como es caso de purificación seca con silicato de magnesio sintético. Se seleccionaron principalmente aceites reciclados y aceite proveniente de grasa de pollo para realizar los experimentos; ambos se encontraron con buenas características para procesarse y utilizarse en motores diésel. Finalmente se obtuvo bioqueroseno de biodiesel y se mezcló con combustible de aviación para caracterizarse.

Hipótesis

Es posible cumplir con las normas ASTM, para producir Biodiesel y Bioqueroseno, en forma adecuada y limpia, aplicando estrategias y nuevos materiales, para ser usado en motores Diésel y a turbina a precios competitivos.

Para el desarrollo de la presente investigación, nos planteamos los siguientes objetivos.

Objetivo General

Mejorar la producción de biodiesel por transesterificación, mediante nuevas estrategias, e innovación de las técnicas de purificación, con nuevos materiales y realizar mezclas con combustible de aviación.

Los objetivos principales de este trabajo son:

1. Estudio y obtención de biodiesel crudo de aceite vegetal virgen, reciclado y de origen animal a nivel laboratorio, utilizando la mejor técnica que nos permita ahorrar tiempo, alcohol y energía.
2. Análisis de técnicas óptimas de purificación de biodiesel que permita el ahorro de agua utilizando nuevos materiales.
3. Metodología de obtención de biodiesel de pollo.
4. Caracterizar el biodiesel y alcanzar la norma ASTM D 6751 A.
5. Desarrollo de un prototipo de procesador de biodiesel que incluya una nueva etapa de purificado (dos sistemas)
6. Obtención y caracterización de mezclas de bioqueroseno.

Justificación

Los combustibles líquidos que provienen de fuentes renovables representan una tecnología atractiva debido a su potencial para contribuir en dos aspectos importantes. En primer lugar, los combustibles renovables pueden desplazar un porcentaje en el uso de los combustibles fósiles, permitiendo así la conservación de los mismos; además, la utilización de los biocombustibles puede contribuir a la reducción de varios gases productos de la combustión, los cuales son altamente contaminantes y por consecuencia, ayudar para mejorar la calidad del aire y medio ambiente.

Su uso depende de varias consideraciones tecnológicas y económicas. Una de las barreras principales para la producción a mayor escala de los combustibles renovables es justamente el aspecto económico, ya que para lograr una producción significativamente alta se requiere de una inversión elevada de capital. Por otro lado, se tienen los bajos precios del petróleo, lo que hace que el precio de un biocombustible no sea competitivo.

Para lograr acelerar la comercialización de los combustibles provenientes de fuentes renovables es necesario desarrollar procesos de producción más eficientes, de manera que el precio de los biocombustibles no sea una limitante para su utilización.

Por ello, la revisión de las alternativas existentes en los procesos relacionados con la producción de biodiesel, particularmente en lo que se refiere a su purificación son especialmente importantes, y la intención de este trabajo es determinar cuál de ellos se ajusta mejor a las características mencionadas arriba y que no afecte la calidad del producto principal.

Otro punto de marcada importancia es lograr que toda la materia prima utilizada se convierta en metil ésteres, por ello se evalúan algunos parámetros que intervienen en la reacción, de modo que se tenga una tasa de conversión alta y que cuando se quiera destinar para obtener un nuevo biocombustible como le es el bioqueroseno, se obtenga la mayor cantidad y una calidad adecuada, para que con las mezclas que se realicen cumplan los parámetros, y que estén en condiciones de ser operativas para utilizarse en los motores en cuestión, para que su combustión sea eficiente.

Capítulo 1

1. FUNDAMENTOS TEORICOS

En este capítulo se da un panorama general de los conceptos y fundamentos importantes necesarios para poder entender el cuerpo de este trabajo, la mayoría de estos conceptos serán utilizados en los capítulos siguientes.

1.1 Biodiesel

El biodiesel es un combustible renovable que se obtiene a partir de aceites vegetales o grasas animales, cualquiera de esas materias primas puede ser utilizada para producirlo. Junto con esta materia prima se utiliza algún alcohol y típicamente en las plantas de producción (en casi todas las plantas del mundo) se utiliza preferentemente el metanol. No obstante, hay interés por emplear el etanol porque en ese caso sí se estaría obteniendo un combustible 100 % renovable (Romano, Saad. 1982).

El uso de aceites vegetales o grasas animales como fuente de energía ha sido considerado desde hace mucho tiempo, quemándolos directamente en presencia de aire y a condiciones normales de presión y siendo sus gases de combustión disipados en la atmósfera. Sin embargo, la utilización del aceite en forma natural en máquinas de diésel puede causarles numerosos problemas, puesto que la alta viscosidad, la baja volatilidad, así como las pobres propiedades de los aceites vegetales para fluir a temperaturas relativamente bajas afectan severamente los depósitos de la máquina, los inyectores y los anillos de los pistones. Dichos efectos pueden reducirse o eliminarse con la transesterificación del aceite, formando un metil éster. Este proceso disminuye la viscosidad del combustible pero mantiene el número de cetanos y el valor calórico; además elimina la glicerina, reduce el punto de ebullición del aceite, así como su punto de auto ignición (Gvidonas, 2006)

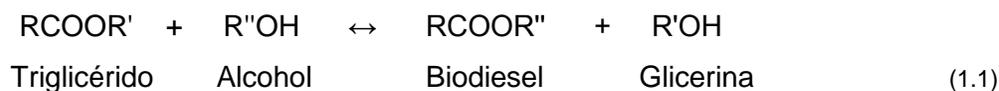
Los monoésteres producidos por la transesterificación de aceites vegetales, utilizando para ello un alcohol, son conocidos como ya se mencionó como biodiesel, el cual posee características similares al diésel proveniente del petróleo.

1.2 Transesterificación

La transesterificación se presenta en una serie de reacciones en la que un éster de un ácido graso puede reaccionar con ácidos grasos, alcoholes u otros ésteres de ácidos grasos para producir un éster de diferente composición al original. En este caso, es el proceso químico

que convierte los ésteres de glicerol que constituyen los aceites vegetales en otro éster, tales como los alquil monoésteres que forman el biodiesel, lo que ocurre por la reacción de un aceite vegetal con alcohol y regularmente en presencia de un catalizador ácido o alcalino, siendo los más comunes son los ácidos sulfúrico, sulfónico y clorhídrico, así como hidróxido de sodio, de potasio y metóxido de sodio. Como se usa un alcohol en la reacción, ésta se denomina más específicamente alcoholisis. Los alcoholes que pueden ser utilizados para la transesterificación son el metanol, etanol o el butanol y dependiendo de cuál se esté utilizando, se le dará el nombre a los ésteres, ya sea metil ésteres, etil ésteres o butil ésteres, respectivamente (Ayhan Demirba, 2002).

La reacción de la transesterificación se representa con la ecuación general:

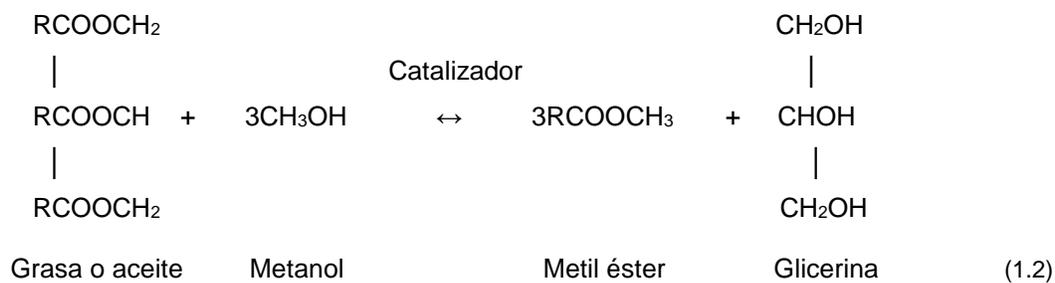


Si se utiliza metanol en la reacción anterior, entonces es llamada metanólisis.

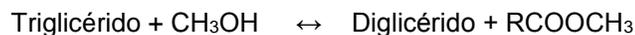
Los productos de la reacción son: el metil éster, la glicerina y subproductos con cambios, de acuerdo al catalizador usado.

La transesterificación es una reacción de equilibrio. Para desplazar esta reacción a la derecha, es necesario usar un gran exceso de alcohol o remover uno de los productos de la reacción mezclada. Cuando es posible se prefiere la segunda opción, ya que de este modo la reacción puede ser completada.

La reacción con grasas y aceites usando metanol es representada con la ecuación general:



Aunque la ecuación refleja la ecuación total, la reacción usualmente consiste de una serie de pasos consecutivos reversibles. La secuencia de pasos es triglicérido a diglicérido a monoglicérido con un mol de metil éster en cada etapa.



1.2.1 Variables que influyen en la conversión

Las variables más importantes que afectan el tiempo de reacción, así como la conversión son:

- Temperatura de la reacción
- Relación de alcohol/aceite
- Tipo de catalizador y concentración
- Mezclado
- Pureza de los reactantes

Otra variable que resulta importante es la cantidad inicial de agua que pueda contener el aceite a usar, por la acción inhibidora que provoca en la transesterificación (Ayhan Demirba, 2002).

Temperatura de la reacción: La reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente con una tasa de conversión alta si se deja el tiempo necesario para ello. Generalmente la reacción se lleva a cabo cerca del punto de ebullición del metanol a presión atmosférica (para aceites con un cierto grado de refinación). La máxima producción de ésteres ocurre de los 60 a 80°C, aunque se encuentra reportado que con un exceso de 100% de metanol y utilizando un 1% de hidróxido de sodio, después de una hora a 45°C, se tiene la misma tasa de conversión (97%) que si se trabajara a 60°C.

Relación alcohol/aceite: La estequiometría de la reacción requiere tres moles de metanol por cada mol de triglicérido. Sin embargo, cuando se usa un 100% de metanol en exceso, la tasa

de conversión es la más alta y permite la separación del glicerol formado. Por otro lado, un exceso considerable dificulta la recuperación de la glicerina, por lo que la relación alcohol/aceite puede determinarse empíricamente, dependiendo de cada proceso.

Intensidad de mezclado: En la transesterificación se tienen inicialmente dos fases líquidas de difusión controlada, y si se tiene una difusión pobre la tasa de conversión es baja. Conforme se forman los metil ésteres, estos actúan como solventes de ambas fases y originando un sistema de una sola fase. Esto implica que la agitación sea más importante en la primera etapa de la reacción, ya que una vez que una vez que se presenta el sistema conteniendo una fase el mezclado se vuelve insignificante.

Pureza de los reactantes: Las impurezas contenidas en el aceite afectan las tasas de conversión. En el caso de usar aceites vegetales crudos se reportan tasas del 67 al 84%, en tanto que en aceites refinados se presentan tasas del 94 al 97%. En caso de utilizar aceites vegetales reciclados, normalmente no presentan grandes diferencias en sus propiedades físicas y químicas con respecto a aceites nuevos.

Tipo de catalizador y concentración: La selección del catalizador, así como su concentración tiene un efecto fundamental dentro de la transesterificación de aceites vegetales y es una de las áreas de estudio con más desarrollo en lo que se refiere al proceso de elaboración de biodiesel, por lo que es conveniente hacer una mención más detallada de algunos de los procesos catalíticos que se aplican para favorecer conversiones altas y tiempos de reacción reducidos.

1.2.2 Procesos catalíticos en la transesterificación

Como se mencionó al inicio de este capítulo, los procesos usando ácidos y bases fuertes son los más usados, pero actualmente se investiga el uso de otros catalizadores. A continuación se describe brevemente cada proceso (Ayhan Demirba, 2002).

Catálisis ácida: Estos procesos son catalizados por ácidos de Brønsted, preferentemente los ácidos sulfúricos y sulfónicos. Estos catalizadores dan conversiones altas de metil ésteres, pero son reacciones muy lentas, llevándose a cabo típicamente a 100°C y con un tiempo mayor a 3 horas para completar la reacción. En el caso de la transesterificación de aceite de soya, usando 1% mol de H₂SO₄ y una relación metanol/aceite de 30:1, completar la reacción puede tomar 50 horas.

La conversión de los ésteres en base ácida se inhibe fuertemente con la presencia de agua; si se tiene una concentración mayor al 0.5%, la tasa de conversión puede disminuir hasta en un 90%. La transesterificación usando catálisis ácida es más adecuada para glicéridos que tengan relativamente alto contenido de ácidos grasos libres.

Catálisis alcalina: Usualmente se usan NaOH, KOH, carbonatos y alcóxidos como el metóxido y etóxido de sodio (pueden usarse propóxido y butóxido de sodio) como catalizadores básicos. Estos procesos son aproximadamente 4000 veces más rápidos que la catálisis ácida y por ello, así como que estos materiales son menos corrosivos que los ácidos, los procesos industriales los usan más comúnmente.

Los alcóxidos metálicos (como el metóxido de sodio CH_3ONa) son los mejores catalizadores, ya que dan conversiones altas (>98%) en poco tiempo (30 minutos), incluso si se usan concentraciones bajas (0.5% mol). Sin embargo, requieren de la ausencia de agua, lo cual los hace inapropiados en los procesos industriales. Los hidróxidos de metales alcalinos como el NaOH y KOH son más baratos que los alcóxidos, pero menos activos. No obstante, son una buena opción ya que pueden dar las mismas conversiones incrementando la concentración del catalizador a 1 o 2% mol. Como desventaja se tiene que se producirá agua al reaccionar el alcohol con la base, lo cual puede producir la hidrólisis de algunos ésteres producidos, con la consecuente formación de jabones. Esta saponificación indeseada reduce la producción de ésteres y dificulta la recuperación del glicerol, debido a la formación de emulsiones (Ayhan Demirba, 2002).

El carbonato de potasio, usado en una concentración de 2-3% mol da también conversiones altas, reduciendo la formación de jabones. La velocidad de producción se ve altamente influida por la temperatura de reacción. Sin embargo, dado tiempo suficiente, la reacción proseguirá hasta completarse incluso a temperatura ambiente. Generalmente, la reacción se lleva a cabo cerca del punto de ebullición del metanol. Las impurezas del aceite también afectan las tasas de conversión. Bajo las mismas condiciones, pueden obtenerse conversiones del 67-84% usando aceite vegetal crudo, comparado con un 94-97% que se obtiene usando aceite refinado. Los ácidos grasos libres que se encuentran en el aceite interfieren con el catalizador; sin embargo, bajo condiciones de alta temperatura y presión el problema puede ser superado.

Catálisis enzimática: Aunque la transesterificación química usando catálisis alcalina produce una alta conversión de triglicéridos en sus correspondientes metil ésteres en tiempos de reacción cortos, tiene algunas desventajas: requiere de inversión de energía, la recuperación de la glicerina es complicada, el catalizador tiene que ser removido del producto, el agua de lavado necesita ser tratada debido a su alcalinidad y los ácidos grasos libres y el agua interfieren en la reacción. Debido a su disponibilidad y su facilidad de manejo, las enzimas hidrolíticas se usan ampliamente en síntesis orgánicas. Tanto las lipasas extracelulares como intracelulares pueden ser catalizadores efectivos en la transesterificación de triglicéridos. Entre las ventajas que presenta el uso de enzimas como catalizadores se tiene lo siguiente:

- a) La temperatura de reacción se realiza a 30-40°C.
- b) Transforma en metil ésteres los ácidos grasos libres que se encuentren en el aceite.
- c) El agua que se encuentre en el material no interfiere en la reacción.
- d) Facilita la recuperación del glicerol.
- e) No requiere de purificación de los metil ésteres.

Entre las desventajas que presentan estos catalizadores son su costo, ya que es significativamente más alto y su tiempo de reacción también es mayor que el de los catalizadores básicos.

Catálisis de bases no iónicas: Un gran número de bases orgánicas se han desarrollado para usarse como catalizadores o reactantes en síntesis orgánicas. Se ha estudiado la actividad y eficiencia de dichas bases no iónicas como catalizadores en la transesterificación de aceites vegetales, observándose que la producción de metil ésteres usando ciertas bases de este tipo es muy cercana a la que se tiene usando NaOH y que no se tienen subproductos como jabones.

Transesterificación usando fluidos supercríticos: Con el objeto de desarrollar un nuevo proceso de metanólisis de un aceite sin usar un catalizador, se han hecho estudios sobre la producción de biodiesel con metanol supercrítico. Se demostró que precalentando a 350°C y con un tratamiento por 240 segundos con metanol supercrítico se podía convertir aceite de colza en metil ésteres. Además, los ésteres producidos fueron básicamente los mismos que los obtenidos usando un catalizador básico, pero en mayor cantidad. Se consideran las mejores condiciones usando una razón de alcohol/aceite de 42:1 a 350°C.

Los ácidos grasos libres contenidos en aceites crudos también se convirtieron eficientemente a metil ésteres usando metanol supercrítico, siendo esto una ventaja cuando se usa aceite sucio. Además, la purificación de los productos después de la reacción es mucho más sencilla comparada con la catálisis alcalina. Pero su principal desventaja es que el método del metanol supercrítico requiere una temperatura alta (350°C) y una presión de 45 MPa, además de una gran cantidad de alcohol (Ayhan Demirba, 2002).

1.3 Elaboración de biodiesel

En la figura 1.1 se muestra un esquema que representa el proceso básico de producción de biodiesel, por tanto, se hará una breve descripción de manera general el proceso de producción de biodiesel vía catálisis básica (Freedman, 1982).

Mezclado del alcohol y el catalizador. El catalizador es típicamente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Es disuelto en alcohol utilizando un agitador o mezclador previo al inicio de la reacción, ya que si se añade catalizador de manera directa al aceite no se disolverá adecuadamente.

Reacción: La mezcla de alcohol-catalizador se alimenta a un reactor y se adiciona la grasa o el aceite. De aquí en adelante el sistema es completamente cerrado a la atmósfera para prevenir pérdidas de alcohol. La mezcla reaccionante se conserva justo abajo del punto de ebullición del alcohol (alrededor de 65°C) para acelerar la reacción. El tiempo recomendado de reacción varía de una a ocho horas, y en algunos sistemas se recomienda la temperatura ambiente. Se utiliza normalmente alcohol en exceso para asegurar una conversión total de la grasa o el aceite a sus ésteres.

Debe tenerse especial cuidado en monitorear la cantidad de agua y ácidos libres de la grasa o el aceite, ya que niveles muy altos pueden causar problemas formando jabones y en la separación de la glicerina.

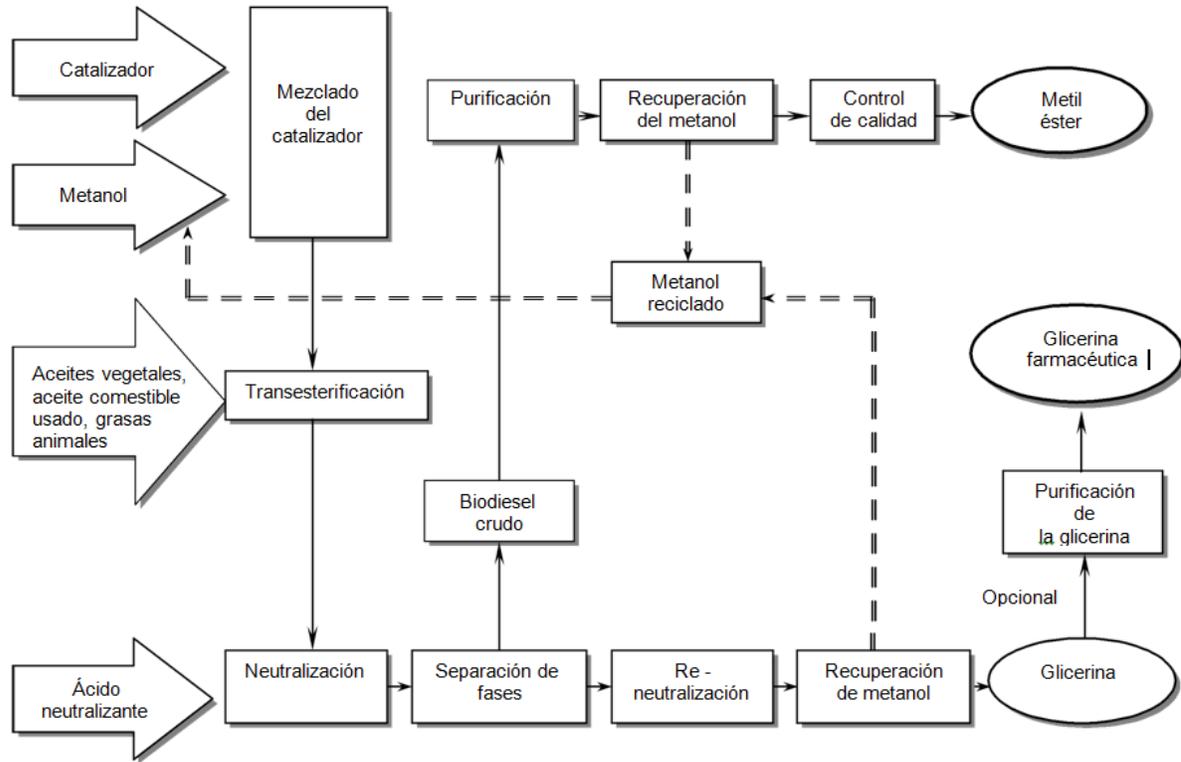


Figura 1.1 Proceso de producción de biodiesel

Separación: Una vez que la reacción se completa, se tienen dos productos principales: glicerina y biodiesel. Cada uno tiene una cantidad sustancial del alcohol en exceso que se utilizó en la reacción. Algunas veces la mezcla obtenida se neutraliza en esta etapa, si es necesario.

Usualmente, debido a la diferencia de densidad la glicerina tiende a decantarse en cuanto se detiene la agitación. La separación se lleva a cabo en la parte inferior del reactor. En algunos casos, se usa una centrífuga para separar los dos materiales más rápido. La separación del metil éster por centrifugación parece ser a primera vista interesante porque se remueve la mayor parte de los subproductos y la glicerina, pero el catalizador residual no se elimina con este método.

Una tercera opción puede ser separar el éster por destilación al vacío, teniendo un fraccionamiento del éster como una ventaja, que es la separación de los ésteres pesados y los más ligeros. En este proceso se tendrá acarreo de una pequeña cantidad de glicerina, la cual puede ser eliminada por decantación (Freedman, 1982).

Remoción del alcohol. Una vez que las fases de la glicerina y el metil éster han sido separadas, el exceso de alcohol puede removerse de cada fase con un proceso de evaporación flash o por destilación. Posteriormente este alcohol será reutilizado. Es conveniente asegurarse que no se acumule agua en la corriente del alcohol recuperado.

Neutralización de la glicerina. La glicerina contiene el catalizador y jabones que son neutralizados con un ácido (opcional). En algunos casos la sal formada en esta etapa se recupera para ser usada como fertilizante, pero en la mayoría de los casos se deja en la glicerina. Se remueven el agua y el alcohol para obtener glicerina con un 80-88% de pureza, que puede venderse como glicerina cruda. En operaciones más sofisticadas, la glicerina se destila para lograr un 99% de pureza y ser utilizada en la industria farmacéutica o cosmética.

Lavado del metil éster: El retiro de las trazas de glicerina, del catalizador y demás productos que quedan en el biodiesel se efectúa por lavado con agua, puesto que el éster es insoluble en ésta, mientras que los otros productos no lo son. En algunos procesos este procedimiento no es necesario.

La separación del agua que se agregó, así como de los subproductos se realiza por decantación o centrifugación; éste último sistema es más rápido y más eficiente ya que retira el 99% del agua, pero el resto tiene que ser eliminada por calentamiento a presión baja, con el fin de evitar exponer a los metil ésteres a altas temperaturas en presencia de aire, lo que causaría su oxidación.

Calidad del producto y registro: Previo a su uso como combustible comercial, el biodiesel debe ser analizado para asegurarse que cumple con las especificaciones indicadas para combustibles de este tipo.

1.4 Uso de mezclas de biodiesel

Al hablar de biodiesel siempre se hace referencia al combustible puro. Las mezclas de biodiesel, o BXX implican que un combustible está compuesto de XX% biodiesel y 1-XX% de diésel, es decir, al hablar de B100 se tiene biodiesel puro y en el caso de B20 se hace alusión a una mezcla compuesta por 20% biodiesel y 80% diésel mineral, la cual es la mezcla más común, aunque el biodiesel puede mezclarse en cualquier proporción con el diésel u otro combustible similar como por ejemplo el queroseno (Amish P. 2010).

La proporción B20 es la más común por varias razones:

- Minimiza el impacto del costo del biodiesel para el consumidor.
- Mantiene razonables los incrementos en NOx (1-4%) y dentro de los límites establecidos para máquinas.
- Una mezcla al 20% todavía proporciona beneficios en lo concerniente a emisiones disminuyendo hollín, partículas, hidrocarburos, monóxido y dióxido de carbono en más del 10% de cada uno.
- No provoca problemas de obstrucción de filtros o formación de depósitos producidos por la interacción entre el biodiesel y los lodos y sedimentos acumulados en los tanques de almacenamiento de diésel.
- Son pocos los problemas de compatibilidad de materiales.
- En la actualidad, la producción de biodiesel resulta insuficiente para cubrir con la demanda de combustible diésel.

Las mezclas compuestas del 35%, 50% o mayor porcentaje de biodiesel pueden proporcionar menores beneficios con respecto a la reducción de monóxido de carbono, partículas, hollín e hidrocarburos; sin embargo, reducen significativamente los hidrocarburos aromáticos y otros compuestos cancerígenos que se encuentran en los gases de combustión del diésel, también reducen dramáticamente las emisiones de gases de invernadero e incrementan el contenido renovable del combustible.

Tabla 1.1 Cambios en las emisiones de los tubos de escape producidas por el biodiesel

	Valores promedio (MJ/l)
Todos los tipos de biodiesel	32.971
Elaborado a base de grasas animales	32.253
Elaborado a base de aceite de canola/colza	33.225
Elaborado a base de aceite de soya	33.230
Elaborado a base de aceite de soya/colza	33.227

* Promedio de datos de las pruebas 14 EPA FTP Heavy Duty Test Cycle, variedad de máquinas.

** Promedio de datos de las pruebas 14 EPA FTP Heavy Duty Cycle, variedad de máquinas.

*** Emisiones de ciclo de vida, (Fig. 1.2)

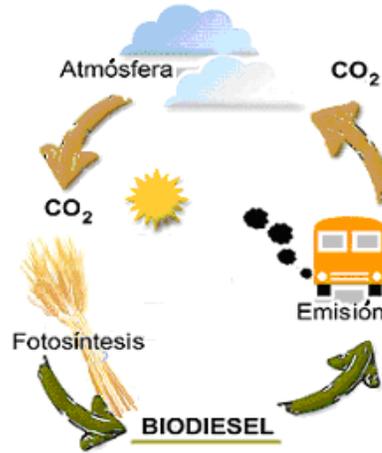


Figura 1.2 Ciclo de vida del CO₂ con Biodiesel

Una desventaja de las mezclas con niveles altos de biodiesel es que se incrementan las emisiones de los óxidos de nitrógeno (NO_x), especialmente en metil ésteres con muchos niveles de poli- insaturados. Pero estos incrementos pueden eliminarse con un pequeño ajuste en el tiempo del sistema de inyección del motor.

1.5 Contenido energético del biodiesel

Este parámetro es una característica sumamente importante en un combustible, ya que está directamente relacionada tanto con el rendimiento que una máquina tendrá al consumirlo como en beneficio económico que se reflejará al utilizarlo (Gvidonas, 2006).

La tabla 1.2 muestra valores correspondientes a biodiesel elaborado con materias primas diferentes; esta evaluación considera sólo el LHV (poder calorífico inferior), puesto que se considera una mejor aproximación del trabajo disponible que puede obtenerse del combustible.

Tabla 1.2 Contenido energético promedio de B100

	Valores promedio (MJ/l)
Todos los tipos de biodiesel	32.971
Elaborado a base de grasas animales	32.253
Elaborado a base de aceite de canola/colza	33.225
Elaborado a base de aceite de soya	33.230
Elaborado a base de aceite de soya/colza	33.227

Si se hace una comparación con el diésel mineral puede verse en la tabla 1.3 que existe una reducción de sus contenidos energéticos:

Tabla 1.3 *Comparación del contenido energético del diesel convencional y el biodiesel*

	Valores promedio (MJ/l)	Diferencia
Diesel convencional	36.098	
Biodiesel elaborado a base de grasas animales	32.253	-10.6%
Biodiesel elaborado a base de aceites vegetales	33.227	-7.9%

Para mezclas B20 y diésel se espera que el contenido energético por unidad de volumen descienda linealmente, por lo que las diferencias mostradas en la tabla anterior pueden aplicarse directamente a la economía del combustible. Así, una mezcla que contenga 20% de biodiesel puede suponerse una reducción del 2.1% ($10.6\% \times 20\%$) en caso de utilizar biodiesel elaborado con grasas animales y una reducción del 1.6% si el biodiesel proviene de aceites vegetales. En la práctica, pueden considerarse insignificantes estas diferencias.

1.6 Procesos de separación

Existen diferentes procesos de separación de mezclas de dos o más componentes, los cuales dependen de las características de los componentes de dicha mezcla. Por la fase en la que se encuentran los elementos que la componen, los procesos para separarlos pueden clasificarse como:

- Sólido - sólido
- Sólido - líquido
- Sólido - gas
- Líquido – líquido (biodiesel)
- Líquido – gas (biodiesel)
- Gas - gas

A su vez, estos procesos pueden clasificarse dependiendo de las características fisicoquímicas de los elementos, tales como la difusión o vaporización de moléculas, por lo que la separación se lleva a cabo justamente a escala molecular. Este principio aplica a procesos tales como la absorción, extracción, destilación, cristalización o liofilización.

Hay otro grupo de procesos en los cuales la separación no se lleva a cabo a escala molecular ni se debe a diferencias entre las diversas moléculas presentes. La separación se logra usando fuerzas mecánico-físicas y no las fuerzas moleculares o químicas de la difusión.

Estas fuerzas mecánico– físicas actúan sobre las partículas, líquidos o mezclas de partículas y líquidos y no necesariamente sobre las moléculas individuales. Estos procesos incluyen la gravitación y la fuerza centrífuga, las fuerzas mecánicas propiamente dichas y las fuerzas cinéticas causadas por flujos. Las corrientes se separan debido a los efectos que sobre ellas producen estas fuerzas.

Los procesos que se pueden considerar como separaciones mecánicas son entre otros la filtración, sedimentación, centrifugación y tamizado. Puesto que entre los objetivos de este trabajo se tiene el lograr la separación entre dos corrientes líquidas biodiesel – glicerina, se describirán a continuación los procesos que usan fuerzas mecánicas y que se proponen para lograr dicha separación: sedimentación y centrifugación. (Nadhiely Ponce: 2010).

1.6.1 Sedimentación

En la sedimentación las partículas se separan del fluido por la acción de las fuerzas gravitacionales ejercida sobre dichas partículas. Éstas pueden ser de tipo sólido o gotas de líquido y el fluido puede ser un líquido o un gas y estar en reposo o en movimiento. Cuando una partícula está a una distancia suficiente de las paredes del recipiente y de otras partículas, de tal manera que no afecten su caída, al proceso se le llama sedimentación libre. La interferencia es inferior al 1% cuando la relación del diámetro de la partícula al diámetro del recipiente no sobrepasa de 1:200. Cuando las partículas están muy juntas se sedimentan a velocidad menor y al proceso se le llama caída frenada (Nadhiely Ponce: 2010).

1.6.1.1 Teoría del movimiento de las partículas a través de un fluido

Cuando una partícula se mueve a través de un fluido, existen varias fuerzas que actúan sobre dicha partícula. En primer lugar se requiere de una diferencia de densidades entre la partícula y el fluido. Debe también haber una fuerza gravitacional externa que imparta un movimiento a la partícula. Si las densidades del fluido y de la partícula son iguales, la fuerza de flotación sobre la partícula contrarrestará a la fuerza externa y la partícula no se moverá con respecto al fluido (Nadhiely Ponce: 2010).

Para el movimiento de una partícula rígida en un fluido existen tres fuerzas que actúan sobre los cuerpos:

- a) La gravedad que actúa hacia abajo,
- b) La fuerza de flotación que actúa hacia arriba

c) La resistencia que actúa en dirección opuesta al movimiento de la partícula.

Se puede considerar una partícula de masa m cayendo a una velocidad v con relación al fluido. La densidad de la partícula sólida es ρ_p y la del líquido ρ . La fuerza de flotación sobre la partícula es:

$$F_b = \frac{m\rho g}{\rho_p} = V_p\rho g \quad (1.4)$$

Donde m/ρ_p es el volumen V_p de la partícula y g es la aceleración de la gravedad. La gravitación o fuerza externa F_g sobre la partícula es:

$$F_g = mg \quad (1.5)$$

La fuerza de arrastre F_D de un cuerpo puede deducirse con base en el hecho de que la fuerza de retardo o resistencia friccional es proporcional a la carga de velocidad $v^2/2$ del fluido desplazado por el cuerpo en movimiento. Esto debe multiplicarse por la densidad del fluido y por un área significativa A , tal como el área proyectada de la partícula.

$$F_D = C_D \frac{1}{2} V^2 \rho A \quad (1.6)$$

Donde C_D es el coeficiente de arrastre.

Por tanto, la fuerza resultante sobre el cuerpo es $F_g - F_b - F_D$. Esta fuerza resultante debe ser igual a la debida a la aceleración:

$$m \frac{dv}{dt} = F_g - F_b - F_D \quad (1.7)$$

Sustituyendo (1.4), (1.5) y (1.6) en (1.7):

$$m \frac{dv}{dt} = mg - \frac{m\rho g}{\rho_p} - \frac{C_D v^2 \rho A}{2} \quad (1.8)$$

Si se empieza desde el momento en que el cuerpo deja de estar en reposo, su caída consiste en dos períodos: el de caída acelerada y el de caída de velocidad constante. El período inicial de aceleración suele ser bastante corto, del orden de una décima de segundo, aproximadamente. Por lo tanto, el período de caída de velocidad constante es el más importante, llamándosele velocidad de sedimentación libre o velocidad terminal, V_t , la cual puede obtenerse de la ecuación (1.8) si $dv/dt = 0$; entonces la expresión toma la forma:

$$V_t = \sqrt{\frac{2g(\rho_P - \rho)m}{A\rho_P C_D\rho}} \quad (1.9)$$

Para partículas esféricas, $m = \frac{\pi D_p^3 \rho_P}{6}$ y $A = \frac{\pi D_p^2}{4}$. Sustituyendo estos valores en (1.9), se obtiene, para partículas esféricas:

$$V_t = \sqrt{\frac{4g(\rho_P - \rho)gD_p}{3C_D\rho}} \quad (1.10)$$

Coefficiente de arrastre para esferas rígidas. Este valor es una función del número de Reynolds $D_p v \rho / \mu$ de la esfera. En la región de flujo laminar, llamada región de la ley de Stokes para $Re < 1$, el coeficiente de arrastre es

$$C_D = \frac{24}{Re} = \frac{24\mu}{D_p v \rho} \quad (1.11)$$

Donde μ es la viscosidad dinámica del líquido. Al insertar el coeficiente de arrastre que se tiene en la ecuación (1.11) en la ecuación (1.6) se obtiene la llamada Ley de Stokes:

$$F_D = 3\mu\pi D_p v \quad (1.12)$$

Sustituyendo en la ecuación (1.10) para flujo laminar,

$$V_t = \frac{gD_p^2(\rho_P - \rho)}{18\mu} \quad (1.13)$$

En la región turbulenta, con un número de Reynolds de 1,000 a 200,000, el coeficiente de arrastre es casi constante con un valor de $C_D = 0.44$.

Para partículas con otras formas, los coeficientes de arrastre difieren y es necesario buscarlos en la bibliografía.

La resolución de (1.10) se lleva a cabo por aproximaciones sucesivas, cuando se conoce el diámetro de la partícula y se desea obtener la velocidad terminal, ya que C_D también depende de la velocidad v_t .

Si las partículas son muy pequeñas, existirá un movimiento browniano, causado por las colisiones entre las moléculas del fluido que rodea a dichas partículas. Estos movimientos, en direcciones impredecibles tienden a contrarrestar el efecto de la gravedad, por lo que la sedimentación puede ser más lenta y a veces no llevarse a cabo. Con tamaños de partículas de unos cuantos micrómetros el efecto browniano es considerable y a menos de $0.1 \mu\text{m}$ es predominante. Cuando se trata de partículas muy pequeñas, la aplicación de una fuerza centrífuga ayuda a reducir el efecto del movimiento browniano.

Coeficiente de arrastre para esferas no rígidas. Cuando las partículas no son rígidas, puede presentarse una circulación interna en la partícula, así como deformaciones. Ambos efectos producen variaciones en el coeficiente de arrastre y en la velocidad terminal. Para gotas líquidas en gases, se obtiene la misma relación de arrastre que para las partículas esféricas sólidas, cuando el número de Reynolds no pasa de 100. Al aumentar el arrastre, las gotas grandes se deforman. Las gotas líquidas pequeñas en líquidos inmiscibles se comportan como esferas rígidas y la curva del coeficiente de arrastre es igual a la de esferas rígidas, hasta un Reynolds de más o menos 10. Por encima de este valor y hasta un número de Reynolds de 500, la velocidad terminal es mayor que la de los sólidos, debido a la circulación interna en la gota.

1.6.1.2 Sedimentación frenada

En muchos casos de sedimentación, el número de partículas es muy grande y entre ellas interfieren debido a su movimiento. Los gradientes de velocidad que rodean a cada partícula se ven afectados por la presencia de las demás partículas. La sedimentación desplaza al líquido y esto produce que el líquido se mueva hacia arriba con una velocidad considerable. Por tanto, la velocidad del líquido es mucho mayor con respecto a la partícula que con respecto al propio aparato (Nadhiely Ponce: 2010).

Para un flujo frenado, la velocidad de sedimentación es menor a la que resultaría usando la ley de Stokes (ec. (1.13)). La fuerza de arrastre es mayor debido a la interferencia de las otras

partículas. Ello genera un efecto de viscosidad; esta viscosidad efectiva más alta de la mezcla, μ_m es igual a la viscosidad real del propio líquido μ , dividida entre un factor de corrección empírico ψ_p , que depende de ε , es decir, de la fracción de volumen de la mezcla ocupado por el líquido:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\psi_p} \quad (1.14)$$

Donde ψ_p es adimensional y corresponde a

$$\psi_p = \frac{1}{10^{1.82(1-\varepsilon)}} \quad (1.15)$$

La densidad de la fase líquida equivale a la densidad general de la suspensión ρ_m :

$$\rho_m = \varepsilon\rho + (1 - \varepsilon)\rho_p \quad (1.16)$$

Con esto, la diferencia de densidades es

$$\rho_p - \rho_m = \rho_p - [\varepsilon\rho + (1 - \varepsilon)\rho_p] = \varepsilon(\rho_p - \rho) \quad (1.17)$$

La velocidad de sedimentación v_t , con respecto al aparato es ε veces la velocidad calculada con la ley de Stokes.

Sustituyendo el valor de μ_m de la ec. (1.14) por μ en la ec. (1.13) y $(\rho_p - \rho_m)$ de (1.17) por $(\rho_p - \rho)$ y multiplicando el resultado por ε para el efecto de la velocidad relativa, la ecuación (1.13) para sedimentación laminar se transforma en

$$V_t = \frac{gD_p^2(\rho_p - \rho)}{18\mu} (\varepsilon^2 \psi_p) \quad (1.18)$$

Esto corresponde a la velocidad calculada con (2.10) multiplicada por el factor de corrección $(\varepsilon^2 \psi_p)$. Entonces, el número de Reynolds se basa en la velocidad con respecto al fluido y es

$$Re = \frac{D_p v_t \rho_m}{\mu m \varepsilon} = \frac{D_p^3 g (\rho_p - \rho) \rho_m \varepsilon \psi_p^2}{18 \mu^2} \quad (1.19)$$

Cuando el número de Reynolds es menor a 1, la sedimentación corresponde al intervalo de aplicabilidad de la ley de Stokes. El efecto de la concentración es mayor para las partículas esféricas que para las de geometría angular.

1.6.1.3 Efecto de pared y sedimentación libre

Cuando el diámetro D_p de la partícula es apreciable con respecto al diámetro D_w del recipiente donde se verifica la sedimentación, la partícula sufre un efecto retardante conocido como efecto de pared, cuyo resultado es una disminución de la velocidad de sedimentación. En el caso de una sedimentación en el intervalo de la ley de Stokes, la velocidad terminal calculada puede multiplicarse por la siguiente expresión para el efecto de pared cuando $D_p/D_w < 0.05$:

$$K_W = \frac{1}{1+2.1(D_p/D_w)} \quad (1.20)$$

Para un régimen completamente turbulento, el factor de corrección es

$$K'_W = \frac{1-(D_p/D_w)^2}{[1+(D_p/D_w)^4]^{1/2}} \quad (1.21)$$

Por ejemplo, si se tiene una muestra de la mezcla biodiesel – glicerina en un tubo de ensayo de 10 x 100 mm, la relación $D_p/D_w = 0.00175$, por lo que puede aplicarse el factor de corrección para la velocidad terminal k_w que en este caso es igual a 0.9963.

1.6.1.4 Centrifugación

La centrífuga es un aparato que somete un material a un fuerte campo centrífugo haciéndolo girar rápidamente. El campo centrífugo, que es similar a un campo de gravitación, puede ejecutar las mismas clases de operaciones que el segundo: sedimentación y flotación de sólidos contenidos en líquidos, desagüe de líquidos contenidos en sólidos y estratificación de líquidos según sus densidades. Si bien la gravedad es esencialmente constante, el campo que se produce en una centrífuga se puede variar alterando las velocidades o dimensiones de rotación. Se pueden producir campos cuya intensidad es millares de veces mayor que la gravedad. Como consecuencia de ellos, la centrífuga trata los materiales más

rápidamente u ocupa menos espacio que el que se requiere para aplicar el mismo tratamiento por ley de la gravedad.

La clasificación de las separaciones centrífugas se hace de acuerdo a la fase del medio y a la fase del material a purificar, por ejemplo, gas-gas, líquido-líquido o líquido-sólido. Las separaciones centrífugas de la fase gaseosa sólo se realizan de modo continuo, en tanto que las líquido-líquido y sólido-líquido pueden hacerse en modo intermitente, semi-intermitente o continuo (Revoredo, Omar, 2006).

Los principios relacionados con separaciones líquido-sólido generalmente se aplican a separaciones líquido-líquido. Esto es, las pequeñas gotas de líquido dispersas en un segundo líquido inmiscible se comportarán como partículas sólidas que se precipitan en un medio líquido hasta que las gotas sedimentan y se aglutinan; habiendo después una variación en los métodos de retirar los líquidos separados de los usados para sólidos.

Las centrífugas para la separación de sólidos contenidos en líquidos son generalmente de dos tipos: 1) centrífugas de sedimentación, en las que se requiere una diferencia de densidades entre las dos fases, y 2) centrífugas de filtración, en las que la fase sólida está soportada y se retiene en una membrana permeable a través de la cual pasa libremente la fase líquida. Los separadores centrífugos líquido-líquido se pueden considerar como una extensión del primer tipo.

Tabla 1.4 **Clasificación de operaciones efectuadas con la centrífuga**

Tamaño de partículas de sólidos	Concentración de sólidos	Producto requerido	Tratamiento por
1. Grueso	Fuerte	Sólido seco	Centrífuga de cesta (que puede ser automática y continua) Centrífuga de descarga por transportador
2. Fino	Débil	Líquido (s) claro (s)	Centrífuga tubular o de discos*
3. Fino	Fuerte	Líquido (s) claro (s)	Centrífuga de descarga continua o automática de lodo*
4. Grueso	Débil	Sólido seco	Centrífuga de descarga por transportador
5. Fino	Fuerte	Sólido seco	Descarga continua o automática de lodo más secamiento Centrífuga de descarga por transportador
6. Grueso	Débil	Líquido (s) claro (s)	Tamiz más centrífuga tubular o de discos*
7. Grueso	Fuerte	Líquido (s) claro (s)	Tamiz o filtro más centrífuga tubular o de discos, o de descarga continua o automática de lodo
8. Fino	Débil	Sólido seco	Centrífuga tubular o de discos más secamiento por evaporación

* Clarificador para un solo líquido; separador para dos sólidos.

1.7 Queroseno

El queroseno es un líquido transparente (o con ligera coloración amarillenta) obtenido por destilación del petróleo comprendida entre 145 y 240°C. De densidad intermedia entre la gasolina y diésel, se utiliza como combustible, el JP (abreviatura de Jet Petrol) en los motores a reacción y de turbina de gas o bien se añade al diésel de automoción en las refinerías. Se utiliza también como disolvente y para calefacción doméstica, como dieléctrico en procesos de mecanizado por descargas eléctricas y, antiguamente, para iluminación. Es insoluble en agua, Para su utilización en aviación su composición debe estar dentro a la fracción hidrocarbonada C10-C13, tienen un contenido en aromáticos inferior al 25% en volumen para minimizar la formación de humos y depósitos carbonosos durante su combustión y un contenido en azufre inferior al 0.3% en peso.

Los reactores de aviación están recorridos por un flujo gaseoso continuo, por lo que a diferencia de los motores de combustión interna, las características químicas relativas al autoencendido carecen de interés. Las propiedades determinantes de un carburante para reactores están relacionadas con la composición de la mezcla aire-carburante, la radiación de llama y la formación de residuos carbonosos. Además tiene gran importancia el punto de cristalización, ya que en los vuelos a gran altura la temperatura exterior puede alcanzar -50°C. Para que la combustión se desarrolle satisfactoriamente, el queroseno debe mezclarse íntimamente con el aire, por lo que propiedades como la volatilidad, la tensión superficial y la viscosidad tiene gran importancia para conseguir una correcta pulverización y penetración del chorro. Por otra parte, los combustibles de los reactores circulan a través de zonas calientes del avión pudiendo alcanzar temperaturas elevadas, por lo que es importante controlar la estabilidad térmica. En cuanto al comportamiento en frío, el punto de cristalización fijado es de -47 °C, muy difícil de conseguir porque el queroseno contiene pequeñas cantidades de agua disuelta que se deposita en finas gotas que comienzan a helarse a una temperatura próxima a los 0 °C. Para evitarlo se añaden aditivos anticongelantes que absorben el agua y bajan el punto de cristalización.

Los tipos de queroseno de aviación son los siguientes:

1. Queroseno JP4 ó Jet B: Usado en los años 70, fue sustituido por el JP5 exceptuando el uso en zonas de Canadá y Alaska por su adaptación a climas fríos.

2. Queroseno JP5: Destinado a las aeronaves militares (marina), punto de inflamación mínimo es de 60 °C, presenta un punto de cristalización máximo de -46 °C. Está formado con diferentes aditivos: anticongelante, anticorrosión y antioxidante.
3. Queroseno JP8 y JP8+100: Carburante de las aeronaves militares con motores turbo reactores o turbohélices, pero con aditivos mejoradores de propiedades fisicoquímicas específicas.
4. Queroseno Jet A y Jet A-1: Lo emplea la aviación comercial y civil, tiene un punto de inflamación de 38 °C y no sólo se utiliza como combustible sino que también sirve de lubricante y como intercambiador de calor, para enfriar el aceite del motor, el circuito hidráulico y el equipo de aire acondicionado.

Las aeronaves usadas en el transporte privado, comercial de pasajeros y carga utilizan como se leyó en el anteriormente combustible Jet A o JetA-1, producido a partir de petróleo. Para garantizar la seguridad, estos combustibles deben cumplir especificaciones operacionales y técnicas compatibles con las aeronaves y su operación según (motores, circuitos, depósitos, fases de vuelo...)

- Densidad energética: cantidad de energía proporcionada por unidad de peso y/o de volumen (mínimo 42,8 MJ/kg)
- Fluidez del combustible para su paso de los depósitos hacia el motor, determinadas entre otras por la viscosidad, temperatura de solidificación (Jet A -40°C, Jet A1 -47°C) y densidad física (peso por volumen).
- Capacidades lubricantes y termo-estabilidad.
- Necesidad de aditivos.
- Mantener estas características durante todo el vuelo, a pesar de las diferencias de altitud, presión y condiciones climáticas extremas (Appadoo, 2009).

Por todo esto es muy importante el desarrollo de investigación y ensayos donde se evalúen todos los parámetros del comportamiento de cualquier combustible alternativo.

1.8 Bioqueroseno

El bioqueroseno es la denominación genérica para un combustible obtenido a partir de fuentes renovables que pueda ser utilizado en los motores de aviación a turbina como único componente o, lo que será más habitual, en mezclas con el queroseno convencional. Se obtiene por la hidrogenación de aceites o grasas animales que produce una mezcla de

alcanos de cadena C15 - C18 que después se somete a una Isomerización y rotura de las cadenas más largas con el objetivo de evitar la precipitación a baja temperatura de sólidos figura 1., reduce la longitud media de las cadenas al rango óptimo C10 - C15 y favorece la formación de cadenas ramificadas.

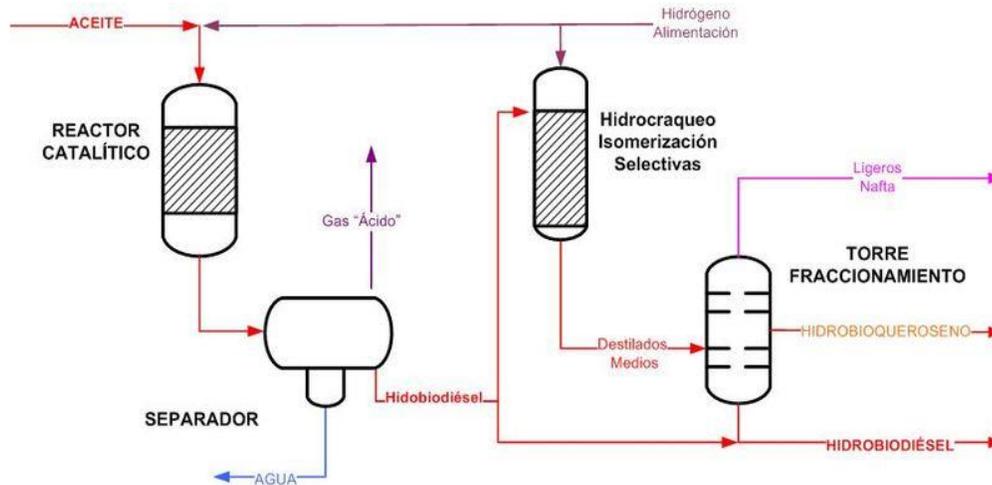


Figura 1.3 Proceso industrial de producción de bioqueroseno

La forma alternativa de facilitar este proceso de una forma más económica, es sometiendo a destilación el biodiesel en un atmosfera de -2 torr. El bioqueroseno se puede utilizar en mezclas con combustible queroseno de aviación a turbina.

La entidad oficial que define los estándares del combustible de uso en la aviación comercial es la ASTM. Cualquier combustible alternativo que cumpla con esas especificaciones sería lo que en inglés se denomina drop-in. Es decir, podría ser usado sin realizar modificaciones en las aeronaves y con plenas garantías para la seguridad. Los combustibles alternativos que no cumplan estas especificaciones requerirán un mayor tiempo antes de poder ser utilizados por la aviación comercial, dependiendo de certificaciones de las entidades oficiales, y la capacidad de implementar cambios en los motores y en las aeronaves.

En el caso de los combustibles de sustitución directa e inmediata (drop-in), siempre que el grado de mezcla permitido fuera indistinto (de 0 a 100%), no habría ninguna dificultad en su implantación. Sin embargo, si el combustible no es drop-in o existen especificaciones mínimas de grado de mezcla, su implantación en las redes de suministro supone una serie de inconvenientes adicionales, económicos y estratégicos, que dificultan la implantación.

1.8.1 Incompatibilidades químicas

Los combustibles de aviación contienen hidrocarburos aromáticos, lo que enfatiza su peligrosidad en las emisiones para la calidad del aire, pero ayuda a estabilizar la densidad del combustible en cualquier condición de operación de temperatura y altitud, además los compuestos aromáticos expanden los elastómeros (gomas) utilizados en el circuito de distribución de combustible y por tanto su ausencia podría ser causa de derrames. (ICAO, Environmental report 2007).

1.8.1 Incompatibilidades físicas

El número de átomos de carbono condiciona las propiedades físico-químicas del compuesto final. El biodiésel solidifica alrededor de 0 °C, mientras que el combustible convencional no lo hace hasta -40 °C (-47 °C Jet-A1). Esto es clave dadas las bajas temperaturas de crucero y el riesgo para la seguridad que supondría que el combustible no llegara correctamente a los motores. Esto podría controlarse con aditivos, aunque llevaría a un complejo proceso para su aprobación y certificación para su uso en aviación (ICAO, 2007).

La elaboración del bioqueroseno estudiado en este proyecto se ha realizado en el laboratorio de Hidrogeno y biocombustibles del Instituto de energías Renovables de la Universidad Nacional autónoma de México.

El método seguido, ha sido el un método simple para lograr obtener el bioqueroseno rápida y económicamente: El aceite vegetal reciclado, se somete a un proceso de transesterificación, (como en el biodiesel), el aceite se mezcla con metanol en presencia de un catalizador básico, metóxido de sodio, dando lugar de forma cuantitativa a un metil éster (biodiesel) y glicerina. Tras este proceso se destila a 2 torr mediante una bomba de vacío. El intervalo de ebullición considerado ha sido 47 - 105 °C. una vez realizada la destilación se obtienen una fracción ligera y otra fracción pesada (la que no logro evaporarse), la fracción ligera es el bioqueroseno, y su densidad rondara 0.85 g/ ml, mientras que la fracción pesada rondara 0.89 g/ ml como un biodiesel normal.

Las características físico químicas del bioqueroseno, son muy parecidas a las de biodiesel, por este motivo no es recomendable usarlo al 100% como combustible de aviación, principalmente por la característica de cambio de densidad a bajas temperaturas. En la literatura se recomienda utilizar mezclas del 1 al 50% respectivamente para evitar problemas durante la combustión.

El queroseno utilizado en aviones y otros combustibles no se salvaron de pagar nuevas cuotas en el IEPS, que ahora será de \$14.50 MN por litro sin aditivo y \$14.77 MN por litro con aditivo (anti hielo) por supuesto más IVA al 14 de enero de 2014. Si se logra bajar el costo de la producción de bioqueroseno, sería un respiro para la industria aérea civil privada, que es la más afectada por estos aumentos en los costos de combustibles.

CAPITULO II

2. MATERIALES Y METODOS

En este capítulo se aborda los diferentes tipos de materiales e insumos que se utilizan en la producción de biodiesel y bioqueroseno, cuales son los más adecuados y que mejores resultados dan así como la metodología utilizada en los experimentos y la aplicación de cada uno de ellos.

2.1 Materias primas

El biodiesel puede producirse a partir de una gran variedad de cultivos oleaginosos, de grasas animales y de aceites y grasas recicladas. Entre algunas semillas que se emplean como insumo para la obtención de este biocombustible son: soya, girasol, y palma. También se emplea sebo de animal y aceite vegetal reciclado.

Existen diferentes semillas de plantas en México, que presentan grandes beneficios por las propiedades que poseen, en especial por los porcentajes de ácidos grasos que forman su estructura, mismos que se convierten en esteres metílicos durante el proceso de transesterificación en la producción de biodiesel tabla 2.1.

Tabla 2.1 *Porcentaje de ácidos grasos en aceites vegetales (INIFAP 2012).*

Acido grasos	Palma	Soya	Girasol
Ácido mirístico	1.0	-	-
Acido palmítico	44.3	10.5	4-9
Acido esteárico	4.6	0.3	1-7
Ácido oleico	38.7	8.9	14-10
Ácido linoleico	10.5	79	48-74
Otros	0.9	0.12	-

Existen variedad de cultivos oleaginosos con características favorables que les permiten adaptarse a climas como el de nuestro país. Es por ello que se analizan algunas de las especies que se cultivan actualmente, para observar el costo de producción por litro de biodiesel elaborado a partir de aceites vegetales.

Una especie caracterizada por su gran eficiencia y productividad en el trópico húmedo y sub-húmedo, así como la gran superficie que la puede alojar en nuestro país y que hoy no necesariamente es tierra de cultivo, es la palma africana (*Elaeis guineensis* jacq).

El frijol de soya o soya (*Glicina Max*) en su producción de temporal, podría, en el futuro próximo cultivarse en amplias superficies hoy prácticamente marginales.

La fuente principal de aceite vegetal es el aceite de colza, ya que es una especie con alto contenido de ésteres, que se adapta bien a los climas fríos. A continuación se describen las plantas de las cuales se obtuvo biodiesel y tienen viabilidad en México.

2.1.1 Palma Africana o de aceite (*Elaeis guineensis jacq*)

La palma africana es una planta del trópico húmedo, que es la mejor opción para las tierras bajas de las regiones tropicales y ayuda a prevenir la erosión.



Figura 2.1 Palma africana o de aceite.

El Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP), informa que existen en el país, alrededor de 2.5 millones de hectáreas con buen potencial para su cultivo, localizadas en los estados de Chiapas, Campeche, Guerrero, Michoacán, Oaxaca, Quintana Roo, Tabasco y Veracruz.

Es oportuno mencionar que en otros países de América como en Costa Rica, con nuevas variedades y mejor tecnología de producción que en México, se cosechan de 38 a 40 toneladas por hectárea por año de racimos de fruta fresca (RFF), que se traducen en 9.8 toneladas de aceite con los que se pueden producir 12,302 litros de biodiesel por hectárea. Éste cultivo requiere que existan suelos profundos y bien drenados, con pH de 4 a 7, como son los cambisoles, vertisoles y acrisoles. El clima propicio para su desarrollo es el cálido-húmedo y cálido-sub húmedo

Éste es un cultivo que requiere de grandes cantidades de agua; como se mencionó anteriormente, el cultivo de palma de aceite se encuentra establecido en la región climática

del trópico húmedo, en donde los volúmenes de precipitación son muy importantes y varían ampliamente de una zona a otra.

La Secretaria de Energía realizó un análisis económico en el cuál, la vida útil económica de la palma africana es de 23 años, con 21 años de producción que se inicia a los 3 años de plantada. La producción acumulada en su vida útil alcanzó 433 toneladas por hectárea, con un promedio de 20.64 toneladas de cosecha por año. El valor actual de este volumen de cosecha se eleva a \$271,924 por hectárea con una media de valor anual de ingreso bruto de \$11,823/ha.

Los apoyos del Gobierno de Chiapas al cultivo de la palma, consisten en la entrega gratuita de la planta lista para ponerse en el lugar definitivo, más \$2,000 por hectárea para la plantación. La inversión actual con cargo al agricultor para establecer una hectárea de palma es de \$13,543. Los gastos de mantenimiento/ha promedian aproximadamente \$5,000/año. Los de cosecha \$150/ton y el acarreo de los racimos \$40/ton.

En la práctica una tonelada de aceite más 150 kilogramos de etanol, producen 1,050 kilogramos de biodiesel más 100 kilogramos de glicerina. Considerando solo los productos principales, tenemos que, en virtud del peso volumétrico del éster (0.9) con una tonelada de aceite se producen 1,167 litros de biodiesel.

2.1.2 Frijol de soya (*Glycine Max L., Merril. Familia Leguminosas*)

El frijol de soya es una planta anual de origen oriental, que prefiere para su buen desarrollo, veranos cálidos y húmedos. En México, se emplea como aceite para cocinar y la pasta, co-producto del proceso de extracción, como fuente de proteína en los alimentos balanceados para el ganado.



Figura 2.2 Frijol de soya.

El cultivo de la soya para propósitos de producción de biodiesel, debería dirigirse a la promoción y desarrollo de este cultivo en áreas de temporal de la Región Huasteca, Estados de Tamaulipas, San Luis Potosí y el norte de Veracruz, en donde se pueden encontrar amplias superficies (más de un millón de hectáreas) muy probablemente propias en suelo y lluvia para los cultivos bioenergéticos. El campo experimental INIFAP de Cd. Cuauhtémoc, municipio de Altamira, Tamaulipas, ha encontrado muy buenas variedades; prometedoras de altos rendimientos potenciales (variedades Huastecas 200, 300 y 400) bajo condiciones de buen temporal, entendido como cantidad y distribución de la lluvia. Actualmente en la zona de Altamira y parte de González, sur de Tamaulipas, con variedades de origen Brasileño, la productividad de la soya de temporal (siembras de junio) alcanza las dos toneladas por hectárea.

2.1.3 Girasol (*Helianthus annuus L.*)

En México, en el año 2012 se cosecharon 90 hectáreas de Girasol, con un rendimiento en semilla, de 2.58 toneladas por hectárea. De esta superficie, 70 hectáreas se cultivaron de riego, principalmente en Chihuahua. El precio medio rural fue de \$3,129 por tonelada.



Figura 2.3 Girasol.

La semilla de girasol, en base seca, en peso, se compone de 42% de aceite; 16% de proteína y 40% de fibra. Así, de una tonelada de semilla se obtienen, extrayendo por presión: 387 kilogramos de aceite y 613 kilogramos de pasta, ésta con 160 kilogramos de proteína, es decir, el 26%. Los 387 kilogramos de aceite al esterificarse con bioetanol, producirán aproximadamente 405 kilogramos de biodiesel; es decir, 482 litros.

El costo primo es la participación de la materia prima en la fabricación por litro de biodiesel. Un comparativo de los costos primos de cultivos potenciales para la producción por litro, de biodiesel en México (INIFAP 2012) se muestra a continuación.

La producción de biodiesel a escala comercial puede ser factible en México en el mediano plazo de realizar acciones integrales que deben incluir aspectos técnicos, económicos y medioambientales, de concertación con el sector agrario y agroindustrial; así como un esfuerzo importante en investigación y desarrollo tecnológico.

El análisis económico muestra que en todos los casos los precios de producción del biodiesel son mayores que el costo del diésel comercializado por PEMEX. En este sentido, la situación en México no es muy diferente de la de otros países, pero es más evidente dado el bajo costo del diésel de petróleo, el cual cuenta incluso con subsidios especiales dentro del sector agrícola. Los costos de producción de biodiesel tienen un rango de entre \$5.3 a \$12.4 por litro equivalente. Los cultivos más competitivos son la palma, girasol y la soya.

Los costos en los insumos agrícolas representan entre el 59% y el 91% de los costos de producción del biodiesel.

2.2 Técnicas usadas para elaborar biodiesel

Para elaborar biodiesel se siguió la técnica descrita en el Apéndice I, la cual indica el proceso de transesterificación básico que es comúnmente utilizado para la obtención de metil ésteres de ácidos grasos donde los reactantes son aceite vegetal, metanol e hidróxido de sodio usado como catalizador. El procedimiento consiste básicamente en disolver perfectamente el catalizador en el alcohol, para obtener metóxido de sodio adicionarlo al aceite y mantener en agitación a 60°C (a presión atmosférica) durante aproximadamente 100 minutos. Después del tiempo indicado se suspende el calentamiento y se detiene el mezclado para que las fases producidas se separen.

Con el fin de dominar el método de elaboración a escala laboratorio se realizaron varias corridas probando con aceites vegetales de canola, maíz, girasol, soya, grasa de pollo y aceite reciclado, pero debido a que de éste último se tenía una cantidad mayor y el aceite era de calidad aceptable para su utilización se decidió hacer la primera parte del proyecto con este tipo de aceite.



Figuras 2.4 y 2.5 Se presenta la forma y el lugar donde se llevaron a cabo todas las reacciones de transesterificación a escala laboratorio en la primera etapa.

El sistema está compuesto por un vaso de precipitado de 2000 ml montado en una parrilla térmica con agitación magnética que calienta los reactantes hasta la temperatura de trabajo. Se tiene también un sensor que está conectado a un termómetro digital el cual mantiene la temperatura constante. Esta configuración fue la primera que se usó para trabajar y se monta fácilmente en una de las dos campanas del laboratorio de Hidrogeno del IER- UNAM.

2.2.1 Elaboración de biodiesel con aceite vegetal reciclado

La elaboración de biodiesel a partir de aceite vegetal limpio es relativamente sencilla, en especial si se trabaja con un aceite con un buen grado de refinación; es decir, si existe una cantidad pequeña de ácidos grasos libres presentes. Pero el principal inconveniente de producir biodiesel con aceite nuevo es el costo, ya que su precio es alto con respecto al precio del diésel mineral, lo cual no hace rentable el proceso. Es por ello que deben buscarse opciones alternas para disminuir los costos de las materias primas y una de ellas es utilizar aceite vegetal ya usado en procesos alimenticios.

Entre las desventajas que presenta el aceite usado con referencia a un aceite limpio son:

- a) la cantidad de agua que contiene,
- b) los residuos sólidos de alimentos o cenizas,
- c) el elevado número de ácidos grasos libres.

Esto implica que es necesario dar un tratamiento previo al aceite antes de efectuar la reacción de transesterificación, ya que de no ser así la reacción no se realiza favorablemente. Con respecto a los dos primeros puntos mencionados se sugiere lo siguiente:

Eliminar el agua. Esta operación es esencial, puesto que el agua presente reacciona con el catalizador y se forman jabones, los que a su vez enlazan a los metil ésteres con el agua y disminuyen la producción de biodiesel (Nadhiely Ponce, 2010) Para eliminarla puede calentarse el aceite a un poco más de 100°C, manteniendo la temperatura hasta que desaparezcan las burbujas producidas por el líquido en ebullición. Es recomendable vigilar que la temperatura no se eleve demasiado para evitar quemar más el aceite. Cuando el aceite se encuentra almacenado por mucho tiempo, el agua y los sedimentos sólidos tienden a irse al fondo del recipiente donde se encuentran contenidos, por lo que para evitar que se mezclen nuevamente con los lípidos se requiere tener cuidado de tomar sólo la parte superior y sin provocar turbulencia. Filtrar el aceite para eliminar la mayor cantidad posible de partículas suspendidas. Esta tarea puede facilitarse usando una bomba de vacío y aprovechando que el aceite está caliente después de la eliminación del agua, debido a que es menos viscoso que a temperatura ambiente. Aunque este es un proceso lento, si la materia que se va a usar tiene demasiadas partículas suspendidas, éstas deben ser retiradas. Se probaron filtros de 2.5 micras pero el filtrado aún en condiciones de vacío es sumamente lento, sobre todo si se considera operar con cantidades muy grandes de aceite; por tanto se sugiere el uso de filtros de 5 micras de diámetro de poro, que funcionan muy bien para este fin.

Los ácidos grasos libres afectan en gran medida ya que una fracción de ellos consume una parte del catalizador para su neutralización y el resto se saponifica, afectando como se mencionó antes la producción de biodiesel, así como inhibiendo la separación de los ésteres, la glicerina y el agua de lavado. Por estas razones es necesario tratar de reducirlos en cantidad en tanto sea posible.

Para tratar estos ácidos grasos, existen dos alternativas:

1. Neutralizarlos con catalizador excedente,
2. Realizar una esterificación previa al proceso de transesterificación.

2.2.2 Neutralización de los ácidos grasos libres

Primeramente es necesario determinar la cantidad de ácidos grasos libres que se encuentran presentes en el aceite a usar para neutralizarlos y de este modo no consuman el catalizador usado en la transesterificación. Para ello se determina el valor ácido de un aceite, que se expresa como los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos grasos contenidos en un gramo de aceite. La acidez también puede expresarse en términos de porcentaje de ácidos grasos libres como porcentaje de ácido oleico.

Esta determinación se realiza de acuerdo a la técnica descrita en el Apéndice II; el análisis es muy sencillo y consta de disolver la muestra de la grasa o aceite (en forma líquida) en alcohol etílico previamente neutralizado y caliente. Una vez que la muestra está disuelta se titula con una solución de alcalina de normalidad conocida, utilizando fenolftaleína como indicador y encontrando el punto final de la titulación cuando la muestra tome un color rosa ligero permanente. Para la medición de la acidez de un aceite se usa comúnmente hidróxido de potasio, pero como en este caso se adaptó la técnica para sustituir al KOH por hidróxido de sodio, que es el catalizador usado en la transesterificación. En caso de que la cantidad de ácidos grasos libres se desee reportar como porcentaje de ácido oleico es necesario entonces determinar el número ácido con base en hidróxido de potasio.

Una vez determinada la cantidad de NaOH necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres que se encuentran presentes en el aceite, puede procederse a la elaboración del biodiesel siguiendo la técnica presentada en el Apéndice I y la única diferencia será la que en lugar de disolver en el metanol la cantidad establecida de catalizador también se disolverá el NaOH calculado para la neutralización.

2.2.3 Esterificación de los ácidos grasos libres

La neutralización de los ácidos grasos libres tiene el inconveniente, como se refiere en párrafos anteriores, de que con el catalizador excedente que se usa para este fin tiende a saponificarse con dichos ácidos. Freedman menciona que para maximizar la producción de ésteres el valor ácido del aceite debe ser menor a 1 y que los reactantes se encuentren libres de humedad. Como es muy común encontrar en los aceites usado un valor ácido superior al sugerido, es prioritario buscar una alternativa para lograr la mayor conversión posible a ésteres. Una opción viable es un proceso que comprende dos etapas; en la primera se esterifican los ácidos grasos que se encuentran en el aceite – vía catálisis ácida – y en la segunda etapa se transesterifican los triglicéridos. De este modo se obtienen beneficios por dos vías: la mayoría de los ácidos grasos que se encuentran presentes en el aceite se convierten en biodiesel, aumentando la producción de éste y al mismo tiempo se evita que éstos interfieran en la transesterificación al reaccionar con el catalizador básico

Entre las desventajas que presenta la esterificación se encuentran el tiempo que se requiere para que la reacción se lleve a cabo, ya que la catálisis ácida es un proceso lento que al cabo de varias horas alcanza el equilibrio, incluso calentando hasta cerca de 60°C. El proceso para

esterificar ácidos grasos contenidos en un aceite usado se encuentra descrito en el Apéndice III. La etapa de esterificación utiliza como catalizador ácido sulfúrico concentrado y una fracción del alcohol metílico que se adiciona regularmente para la transesterificación; la reacción dura aproximadamente una hora a 35°C y con agitación, pero después de este periodo de tiempo son necesarias más 8 horas de reposo de la mezcla a temperatura ambiente. Posterior al tiempo señalado, se transesterifica usando catalizador alcalino y con el procedimiento ya conocido en la tabla 2.2 se muestran las diferentes reacciones que se pueden producir al elaborar biodiesel.

Tabla 2.2 *Reacciones involucradas en la producción de biodiesel.*

Proceso	Reacción	Descripción
Esterificación previa	$\underset{\text{AGL}}{\text{RCOOH}} + \underset{\text{Metanol}}{\text{CH}_3\text{OH}} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \underset{\text{Metil-éster}}{\text{RCOOCH}_3} + \underset{\text{Agua}}{\text{H}_2\text{O}}$	Se usa para convertir los ácidos grasos libres (AGL) en ésteres útiles
Reacción del metanol y el hidróxido de sodio	$\text{NaOH} + \underset{\text{Metanol}}{\text{CH}_3\text{OH}} \leftrightarrow \underset{\text{Catalizador}}{\text{CH}_3\text{ONa}} + \underset{\text{Agua}}{\text{H}_2\text{O}}$	Reacción de producción del catalizador.
Transesterificación	$\underset{\text{Triglicérido}}{\text{C}_3\text{H}_5(\text{OOCR})_3} + 3\underset{\text{Metanol}}{\text{CH}_3\text{OH}} \xrightarrow{\text{NaOH}} \underset{\text{Metil-éster}}{3\text{RCOOCH}_3} + \underset{\text{Glicerina}}{\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3}$	Reacción global de transesterificación
	$\text{Diglicérido} + \text{Metanol} \leftrightarrow \text{Monoglicérido} + \text{R}'\text{COOR}_2$ $\text{Monoglicérido} + \text{Metanol} \leftrightarrow \text{Glicerina} + \text{R}'\text{COOR}_3$	Pasos intermedios de la reacción anterior.
Hidrólisis	$\underset{\text{Triglicérido}}{\text{C}_3\text{H}_5(\text{OOCR})_3} + 3\underset{\text{Agua}}{\text{H}_2\text{O}} \xrightarrow{\text{NaOH}} \underset{\text{AGL}}{3\text{RCOOH}} + \underset{\text{Glicerina}}{\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3}$	El agua es indeseable porque reacciona y produce ácidos grasos libres.
Saponificación	$\underset{\text{AGL}}{\text{RCOOH}} + \underset{\text{Catalizador}}{\text{CH}_3\text{ONa}} \rightarrow \underset{\text{Jabón}}{\text{RCOONa}} + \underset{\text{Metanol}}{\text{CH}_3\text{OH}}$	Los ácidos grasos libres reaccionan con el metóxido para producir jabones no deseados, consumiendo nuestro catalizador.
Neutralización	$\underset{\text{Ácido}}{\text{H}_2\text{SO}_4} + 2\underset{\text{Catalizador}}{\text{NaOH}} \rightarrow \underset{\text{Sal}}{\text{NaSO}_4} + 2\underset{\text{Agua}}{\text{H}_2\text{O}}$	Es una reacción que utiliza ácido para neutralizar el excedente de catalizador.

2.3 Obtención de biodiesel de grasa de pollo

Para obtener biodiesel de grasa de pollo primero se debe obtener el aceite o grasa del mismo, para obtenerlo se tuvo que realizar una metodología práctica debido a que no es tan fácil obtener y procesar rápidamente la grasa.

2.3.1. Metodología para la obtención de grasa de pollo

Para obtener grasa líquida de pollo en el laboratorio se siguieron los siguientes pasos:

- 1) La grasa, cebo y piel de pollo se coloca en un recipiente refractario y se somete a una temperatura de 80 – 120 grados C durante un tiempo de 50 minutos, (para un kilogramo de grasa)
- 2) Se va retirando la grasa derretida del recipiente cada 10 minutos aproximadamente para evitar que se queme.
- 3) Se retiran los residuos quemados de pellejo y sebo al terminar los 50 minutos, antes de poner grasa sólida nuevamente pues estos ya no se derriten y solo obscurecen la grasa derretida.

La grasa líquida obtenida finalmente se almacena tapada a temperatura ambiente, su color tiende a ser amarillo claro (figuras 2.6y 2.7), no tiende a solidificarse aunque su viscosidad es alta.



Figuras 2.6 y 2.7 Color de la grasa líquida de pollo con respecto a otros aceites

2.3.2. Biodiesel de grasa de pollo

La obtención de biodiesel de pollo es similar a la de un aceite vegetal, siempre y cuando la obtención de la grasa se haya obtenido según la metodología planteada anteriormente, que no esté quemada y que su valor ácido no sea menor a 6, si se cumplen todos estos requisitos solo se debe seguir el procedimiento y la proporción indicada en el apéndice 1.

2.4. Caracterización de biodiesel.

Las propiedades del biodiesel dependen del refinamiento al que se somete y de la naturaleza de los lípidos que sirven como materia prima para su elaboración. Los parámetros más importantes que se miden para determinar la calidad del combustible se describen brevemente a continuación. (Varios conceptos aplican generalmente a combustibles diésel.)

2.4.1. Especificaciones del biodiesel (ASTM International 2009).

Flash point. Es la temperatura más baja a la cual una mezcla de combustibles puede formarse sobre un combustible líquido. Es dependiente del límite de inflamabilidad del combustible y de la presión de vapor de sus constituyentes. El flash point se usa esencialmente para cuantificar los residuos de alcohol contenidos en el biodiesel, es decir, es una medida para asegurar que se ha removido el metanol en exceso usado en el proceso de manufactura. Su importancia también radica en el vínculo que existe entre los requerimientos legales y las medidas de seguridad que implican el manejo y almacenamiento de un combustible, por lo que se reporta normalmente, se obtiene con el método ASTM D 93.

Agua y sedimentos. Debe procurarse que el biodiesel contenga el mínimo de agua posible debido a que pueden presentarse problemas de oxidación y corrosión en el motor, en tanto que las partículas sólidas contenidas son susceptibles a formar acumulaciones en los depósitos y/o dañar los sistemas de filtrado de combustible, se obtiene con el método ASTM D2709.

Viscosidad. Es una medida de la resistencia del fluido a desplazarse. Para algunos motores resulta conveniente especificar una viscosidad mínima para evitar las pérdidas de potencia que se tienen ocasionadas por la bomba de inyección y filtraciones al inyector. Por otro lado, debe marcarse un valor máximo de viscosidad considerando el diseño, tamaño del motor y las características del sistema de inyección, se obtiene con el método ASTM D445.

Cenizas sulfatadas. Son los residuos que quedan después de la combustión; en general están compuestas de compuestos inorgánicos y sus óxidos, se obtiene con el método ASTM D 874. Los materiales que pueden producir cenizas pueden encontrarse en tres formas:

- 1) Sólidos abrasivos,
- 2) Jabones metálicos solubles,
- 3) Catalizador no removido.

Los primeros y el catalizador remanente pueden contribuir a formar depósitos en el inyector, la bomba de combustible, pistones y el motor. Los jabones metálicos tienen un pequeño efecto en los anillos, pero pueden influir en los filtros y formar depósitos en el motor.

Sulfuros. El efecto del contenido de sulfuros en un motor varía considerablemente y depende en gran medida de las condiciones de operación. Pero afecta el desempeño de los sistemas de control de emisiones y varios límites de sulfuros son impuestos por razones ambientalistas, se obtiene con el método ASTM D 2622.

Corrosión al cobre. Esta medición sirve como medida de las posibles dificultades que se pueden causar a las partes de cobre o bronce del sistema de combustible, por su susceptibilidad a los ataques químicos. La presencia de ácidos o compuestos que contienen sulfuros aumentar la posibilidad de corrosión, se obtiene con el método ASTM D 130.

Número de cetanos. Es una medida de la calidad de ignición de un combustible, así como la forma en que afecta la aspereza de la combustión y el humo blanco. Es equivalente al número de octanos en las gasolinas. Los requerimientos de número de cetanos dependen del diseño de la máquina, tamaño, naturaleza de la velocidad, variaciones de carga y de las condiciones de arranque y atmosféricas, se obtiene con el método ASTM D 613.

Cloud point. Su importancia radica en que define la temperatura a la cual aparece una nube de cristales bajo condiciones de prueba determinadas las que generalmente se refieren a la temperatura en que empiezan a precipitarse cristales del combustible en uso. Esta propiedad y su impacto en mezclas deben monitorearse para asegurar su operación sin problemas en climas fríos, se obtiene con el método ASTM D 2500.

Residuos de carbón. Este valor indica las tendencias a formar depósitos de carbón de un combustible. Aunque no se relaciona directamente con depósitos en el motor, esta propiedad se considera una aproximación, se obtiene con el método ASTM D 4350.

Número ácido. Se usa para determinar el nivel de ácidos grasos libres o de ácidos en proceso que pueden estar presentes en el biodiesel. Este valor es alto si el combustible envejece o si no fue elaborado correctamente. Un biodiesel con un número ácido alto incrementa los depósitos en el sistema de combustible, aumentado también la probabilidad de corrosión, se obtiene con el método ASTM D 664.

Estabilidad en almacenamiento. La estabilidad en la oxidación es un procedimiento usado para determinar la vida en almacenamiento y la degradación potencial de un combustible almacenado. El método para medir la estabilidad oxidativa del biodiesel y su relación con el almacenaje de larga duración aún se encuentra en evaluación.

Glicerina libre. El método de determinación de glicerina libre se usa para determinar el nivel de glicerina no ligada que se encuentra en el combustible. Si se tienen niveles altos, se pueden originar depósitos en el inyector, o producirse una acumulación de la glicerina al fondo de los sistemas de almacenamiento de combustible, se obtiene con el método ASTM D 6584.

Glicerina total. Es la suma de la glicerina libre y ligada del combustible. Niveles bajos de glicerina total aseguran una conversión alta del aceite o grasa a metil ésteres. Niveles altos de mono, di y triglicéridos pueden causar depósitos en el inyector y pueden afectar negativamente cuando se opere en climas fríos, se obtiene con el método ASTM D 6584.

Una característica que no se cuantifica es el color, dado que no es un indicador de la calidad del producto. El biodiesel teóricamente debe ser claro, aunque puede tener una variedad de colores. En algunos países ya existen estándares que dictan los rangos a los que deben encontrarse algunas de los parámetros descritos anteriormente y existen algunos otros que no se mencionan, pero que dependiendo de las condiciones específicas de cada lugar pueden ser o no dignos de considerar para su valoración.

Tampoco el olor es una característica medible ya que dependiendo el aceite o grasa utilizado, la calidad y pureza de los reactivos, será el aroma final del biodiésel, aunque siempre mantendrá un aroma combinado de fondo al alcohol que se utilizó, este aroma va mermando según el tiempo de almacenaje al cual se someta.

El estándar ASTM 6751 evalúa algunas de las propiedades anteriores e indica los métodos de evaluación de las mismas. Estas especificaciones se presentan en la tabla 2.3; cabe recalcar que los límites establecidos son independientes del proceso de manufactura o de la materia prima usada. De igual manera, la norma está diseñada para asegurar que el biodiesel tiene propiedades de un combustible de operación segura en una máquina de combustión interna y al mismo tiempo no la dañe. Se pone especial atención a este estándar debido a que será la referencia que se usará en este trabajo.

Tabla 2.3 *Especificaciones ASTM D 6751 A para biodiesel*

Propiedad	Método ASTM	Límites	Unidades
Flash point	D 93	100.0 mín.	°C
Agua y sedimentos	D 2709	0.050 máx.	% volumen
Viscosidad cinemática, 40°C	D 445	1.9 – 6.0	Mm ² /s
Densidad, 15°C	D1298	0.85-0.89	g/cm ³
Ceniza sulfatada	D 874	0.020 máx.	% masa
Sulfuros	D 2622+	0.050 máx.	% masa
Corrosión al cobre	D 130	No. 3 máx.	-
Número de cetanos	D 613	40 mín.	-
Cloud point	D 2500	Usuario	°C
Residuos de carbonos, muestra 100%	D 4350	0.050 máx.	% masa
Número ácido	D 664	0.80 máx.	mg KOH/gr
Glicerina libre	D 6584	0.020 máx.	% masa
Glicerina total	D 6584	0.240 máx.	% masa

2.5. Metodología para caracterización con cromatografía de Gases y Masas

Para caracterizar los metiles esteres obtenidos se determinó por cromatografía de gases-espectrometría de masas de acuerdo a la técnica usada por Warawut, 2008.

Se utilizan estándares de calibración surtidos por Supelco, Sigma – Aldrich, Glicerina, 1 ml, 500 mg / ml en piridina, Monooleína, 3 ml, 5,000 g / ml en piridina, Solución dioleína, 2 ml, 5,000 g / mL en piridina, Trioleína, 2 ml, 5,000 g / ml en piridina, Butanotriol patrón interno n^o 1, 5 ml, 1,000 g / mL en piridina, Tricaprina estándar interno # 2, 5 ml, 8,000 g / ml en piridina, ASTM D6584 Standard Solution 1,2,3,4 y 5 de 1 ml, en piridina (variada), tetrahidrofurano anhidro 1000 ml (los estándares patrones se utilizaron exclusivamente para comparación de la curva)

La técnica consistió en extraer 100 µl de biodiesel (de la muestra elegida) y se diluyo en 0.8 ml. de tetrahidrofurano (THF). Se procede a enjuagar la jeringa con la solución tres veces y se inyecta en el cromatógrafo 1 µl. de biodiesel diluido con una jeringa hipodérmica de 10 µl.

El cromatógrafo de gases utilizado fue un Trace CG ultra de la marca Thermo Finigan Corporation con una columna capilar de (30 m × 0,25 mm ID × 0.25 µm) y un detector de espectrometría de masas. Las condiciones del equipo son las siguientes: la temperatura de inyección de 280 °C (inyector) y la del detector a 200 °C (MS). El programa de temperaturas del horno fue de 140 °C durante 4 min., seguida de una rampa de 15 °C/min hasta alcanzar

280 °C en 7 min., y de una segunda rampa de 10 °C/min hasta alcanzar los 340 °C, manteniéndose esa temperatura durante 6 min hasta terminar el programa. El gas acarreador fue helio grado cromatografico 99.998% con un flujo constante de 1 ml/min.



Figuras 2.8 Cromatógrafo de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas

2.6. Elaboración de biodiesel escala planta piloto experimental

El paso siguiente a la producción en laboratorio fue desarrollar un esquema para producir biodiesel a escalas mayores, esto es, en una planta piloto donde no solamente se pueda trabajar con aceites nuevos sino que también puedan procesarse aceites sucios y grasas animales de diferentes calidades de los cuales pueda obtenerse una producción satisfactoria de metil ésteres. El esquema que se propone ya sea a partir de aceites vegetales limpios o grasas recicladas se muestra en la figura 2.9.

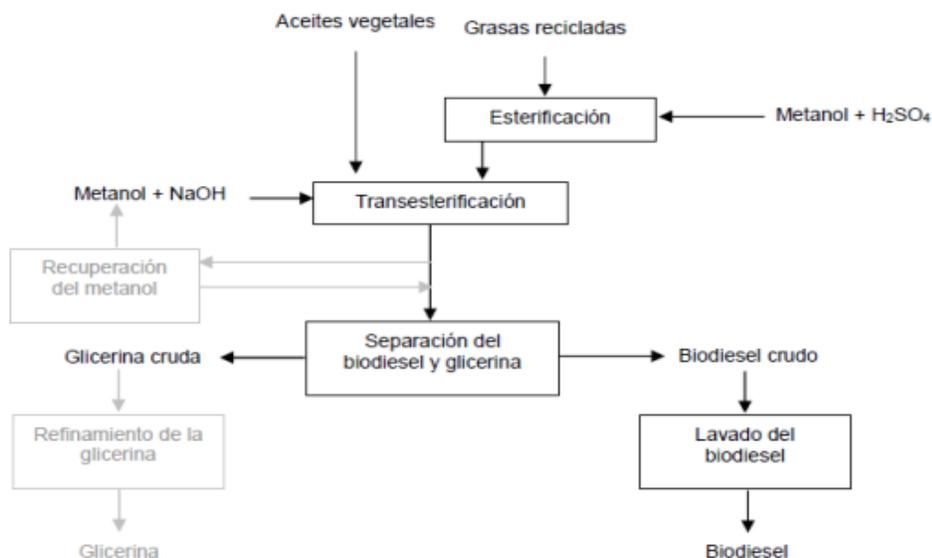


Figura 2.9 Esquema de producción de biodiesel planta piloto. Las etapas que aún no se encuentran incorporadas al proceso se indican con líneas más tenues.

Aquí se mencionan las operaciones principales que forman nuestro proceso; aquellas que se encuentran en color más tenue se pretende anexarlas posteriormente para tener un mejor desempeño de la planta así como aumentar la eficiencia de la misma, puesto que actualmente la glicerina que se obtiene como subproducto de la reacción no recibe un tratamiento que permita su comercialización y el exceso de metanol usado en la transesterificación tampoco se recupera, lo que repercute en pérdidas económicas dentro del proceso.

La planta piloto de biodiesel del IER-UNAM fue diseñada y construida dentro de este proyecto de tesis para validar los resultados obtenidos a nivel laboratorio, este fue un logro más para el laboratorio de Hidrogeno y biocombustibles, en ella se lograron procesar lotes de aceite reciclado y convertirlos a biodiesel, mediante la mejor técnica obtenida en el laboratorio, se hicieron también se procesó aceite refinado (palma, coco, soja, colza, cártamo, girasol, maíz etc.) y grasa de pollo. Actualmente mediante un convenio con el IER-UNAM la planta se trasladó a en el CCGSS para ser trabajada en un municipio de Tabasco.

Para arrancar la planta piloto cuenta con un sistema formado por un reactor con capacidad de aproximadamente 220 litros que cuenta con una sistema de tres resistencias de acero inoxidable y agitador de velocidad variable siendo una parte fundamental en el proceso de separación de los productos principales de la reacción de transesterificación.

También forma parte del sistema dos tanques donde se lleva a cabo el lavado de los metil-esteres. Un tanque mas es para la purificación seca donde se utiliza el absorbente llamado silicato de magnesio sintético, la planta piloto se presenta en la figura 2.10.



Figura 2.10 Planta piloto para elaboración de biodiesel

Para verificar el desempeño del equipo se hicieron una serie de corridas con aceite limpio de soya, y aceite reciclado utilizando para ello lotes de 20 litros de aceite y tanto el metanol como el catalizador se usaron en proporción a la técnica descrita en el Apéndice I y la desarrollada en el laboratorio.

En las corridas posteriores se usó aceite usado, aplicando transesterificación con neutralización de ácidos grasos libres, así como transesterificación esterificando previamente.

Aunque el proceso para elaborar biodiesel no implica muchos problemas técnicos o información más específica que a veces presentan otros tipos de procesos en la industria química, se elaboró un protocolo para la utilización de la planta piloto y de este modo facilitar su operación para quienes no están muy familiarizados con el proceso, de modo que se pueda trabajar con el sistema fácilmente. Dicho protocolo se presenta en el Apéndice IX e incluye el proceso de esterificación, en caso de que se determine que la materia prima a usar requiera ser tratado de esta forma y no transesterificando directamente. Cabe aclarar que este protocolo está diseñado específicamente para la planta piloto experimental y aunque en esencia la planta piloto permanente funcionará de manera similar, para su operación será necesario hacer algunas modificaciones al procedimiento que se presenta en este trabajo.

Las operaciones principales dentro del proceso de obtención de biodiesel que se llevan a cabo posterior a la reacción y que ya se efectúan en la planta piloto son:

- * La separación de los productos metil ésteres – glicerina y
- * La purificación de los metil ésteres (lavado).

2.7. Separación de los productos de la transesterificación

En la sección anterior se hace mención de algunos procesos ya establecidos para producción a gran escala de metil ésteres y en ellos se puede observar que para su purificación se usan columnas de destilación, lo cual hace que el proceso requiera grandes cantidades de energía. Esto puede resultar contradictorio si se está hablando de un proceso en donde el producto principal va a ser utilizado como combustible. Por ello, debe buscarse una opción de menores requerimientos energéticos y que desempeñe la función de separación de los productos.

El biodiesel y la glicerina son dos líquidos inmiscibles, con densidades y viscosidades diferentes, por lo que para obtener dos fases líquidas puede recurrirse a dos procesos de separación y de los cuales ya se ha dado su fundamento teórico anteriormente:

- 1) Sedimentación por efecto de la gravedad
- 2) Centrifugación

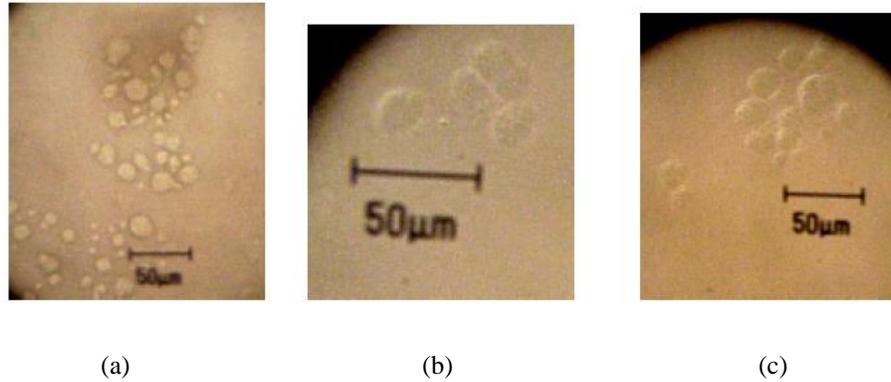
La sedimentación de la glicerina inicia desde el momento en que el agitador se detiene, y en la práctica pudo notarse que después de media hora de reposo de la mezcla ya se ha sedimentado aproximadamente de un 80% a un 90% del glicerol extraído de los triglicéridos. Sin embargo, si se desea tener un biodiesel más puro es necesario por consecuencia, un tiempo de sedimentación mayor. Por ello, una alternativa viable para realizar el mismo proceso, pero en un menor tiempo es amplificando la fuerza de gravedad a través de la centrifugación. Para el proceso de separación de los productos principales de la transesterificación –glicerina y biodiesel- que se producen al trabajar con el reactor de la planta piloto, así como para eliminar los excedentes de agua en el proceso de lavado, es muy recomendable una centrifuga de discos pero por cuestiones de presupuesto no se tuvo acceso a ella y se trabajó solo con tiempo de sedimentación libre.

2.8. Determinación del diámetro de una partícula de glicerina

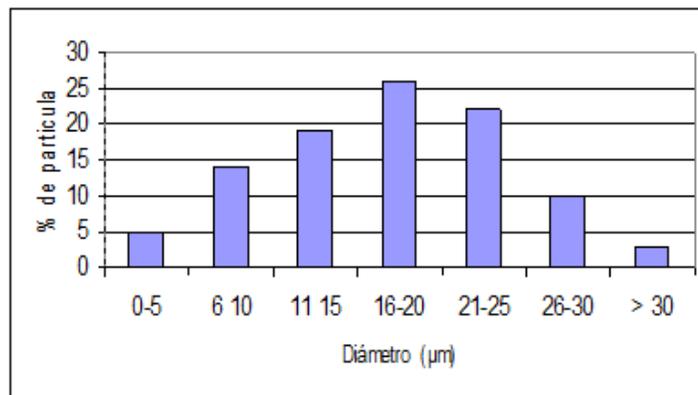
Para determinar el tamaño de una partícula de glicerina se tomaron varias fotos de dos muestras diferentes de biodiesel conteniendo glicerina, las cuales fueron observadas en un microscopio perteneciente al Unidad de Escalamiento y Planta Piloto del IBT – UNAM del Campus Morelos y se siguió la técnica descrita por Nadhiely Ponce, 2010.

En el microscopio se colocó una escala de referencia equivalente a 50 μm . Esta escala se seleccionó de acuerdo al aumento usado por la lente del equipo. En las figuras 2.11 (a), (b) y (c) se muestran algunas de las imágenes obtenidas y que fueron usadas para la medición de las partículas. La medición de cada una de las partículas de glicerina se realizó de forma manual, por lo que se trabajó con varias escalas de ampliación de las fotos y de este modo se obtuvieron las dimensiones de sus diámetros. Posterior a la medición se realizó una equivalencia con la escala para determinar el tamaño real.

En el análisis general de todas las fotos se obtuvo el tamaño promedio de una partícula de glicerina que es igual a 17.5 μm , valor que a partir de ahora se usará para efectos de cálculo.



Figuras 2.11 Partículas de glicerina contenidas en biodiesel



Grafica 2.1 Distribución de los diámetros de partículas de glicerina

Puede verse que la distribución de datos se comporta de manera similar a una curva gaussiana. Es importante aclarar que este estudio fue realizado únicamente con base en el tamaño de las partículas, sin tomar en cuenta el campo donde se encuentran suspendidas, así como las fuerzas que interactúan entre ellas; tampoco se está considerando la propiedad que presenta la glicerina de formar aglomerados, lo cual puede dar a su vez elementos más grandes y que traen consigo una mayor velocidad de sedimentación.

Para calcular la velocidad de sedimentación en la mezcla biodiesel – glicerina se utiliza la siguiente fórmula tomada de la Teoría del movimiento de las partículas a través de un fluido.

$$v_t = \frac{gD_p^2(p_p - p)}{18\mu} \tag{1}$$

Donde:

$$\begin{array}{ll}
 v_t = & \text{Velocidad terminal de sedimentación} & \rho_p = & \text{Densidad de glicerina} \\
 g = & \text{Fuerza de gravedad} & \rho = & \text{Densidad de biodiesel} \\
 D_p = & \text{Diámetro de partícula de glicerina} & \mu = & \text{Viscosidad}
 \end{array}$$

Utilizando los datos de la caracterización tenemos: glicerina de un diámetro de $17.5 \mu\text{m}$ y densidad 1260 Kg./m^3 , suspendidas en biodiesel cuya densidad es de 882 kg/m^3 y viscosidad de $5.25 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

La velocidad terminal de sedimentación de las partículas es

$$v_t = \frac{(9.8066)(1.7 \times 10^{-5})^2(1260 - 882)}{(18)(5.25 \times 10^{-3})} = 1.133 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

2.9. Purificación del biodiesel

El purificado es una operación importante dentro del proceso, porque la forma en que se realiza así como las veces en que se efectúa afecta en la calidad del biodiesel obtenido.

2.9.1 Lavado del Biodiesel (con agua)

El fin principal del lavado es eliminar las impurezas tales como el catalizador, el metanol excedente de la reacción (si no se hubiera recuperado en alguna operación previa), algunos jabones que se hayan formado y glicerina que no se haya separado en algún proceso anterior. Entre las desventajas que presenta es que un lavado realizado de manera incorrecta lleva a la emulsificación del biodiesel, disminuyendo en cantidades considerables la cantidad de producto obtenido; además, si no se separa de manera completa el agua que se utiliza para esta operación se presentarán problemas al momento de usar al biodiesel como combustible en un motor, por lo que debe eliminarse completamente.

El número de lavados puede variar dependiendo de la cantidad de impurezas que se retiren en cada uno de ellos, pudiéndose tomar como referencia para finalizar el punto donde se tenga un agua con un pH neutro. Se reporta que después de cuatro lavados ya no se tiene un beneficio adicional y generalmente se lava con una cantidad equivalente al producto a tratar, aunque esto puede ser un inconveniente cuando se tienen cantidades muy grandes de metil ésteres por el gasto de agua que se requiere.

Las variables que deben considerarse para realizar un buen lavado son:

- a) Calidad del agua de lavado.
- b) Temperatura del agua de lavado.
- c) Mezclado del agua y el biodiesel.

a) *Calidad del agua de lavado.* Se hace referencia a agua preferentemente destilada o agua blanda, es decir, que haya recibido algún tipo de tratamiento previo donde se haya retirado materia que pudiera estar disuelta en el líquido y que obstruya la purificación del producto.

b) *Temperatura del agua de lavado.* En lo que respecta a esta variable, se observó que si se lava con agua caliente (aprox. 60°C) esta operación se facilita y se obtiene un mejor producto, evitándose la formación de pequeñas micelas que dan al biodiesel una apariencia turbia.

c) *Mezclado del agua y el biodiesel.* Esta acción es sumamente importante, puesto que si se realiza de manera violenta se produce la emulsificación mencionada ya, la cual dificulta la separación del agua y el biodiesel, quedando éste atrapado en pequeñas burbujas de aire así como rodeado de jabones que pudieron igualmente haberse formado al reaccionar los triglicéridos que aun puedan encontrarse presentes con el catalizador figura 2.12. Por ello debe iniciarse el proceso vertiendo el agua de manera suave de modo que el contacto entre el líquido de lavado y el líquido a lavar sea uniforme y breve y una vez que se haya añadido el agua debe procurarse que el agitador produzca poca turbulencia.

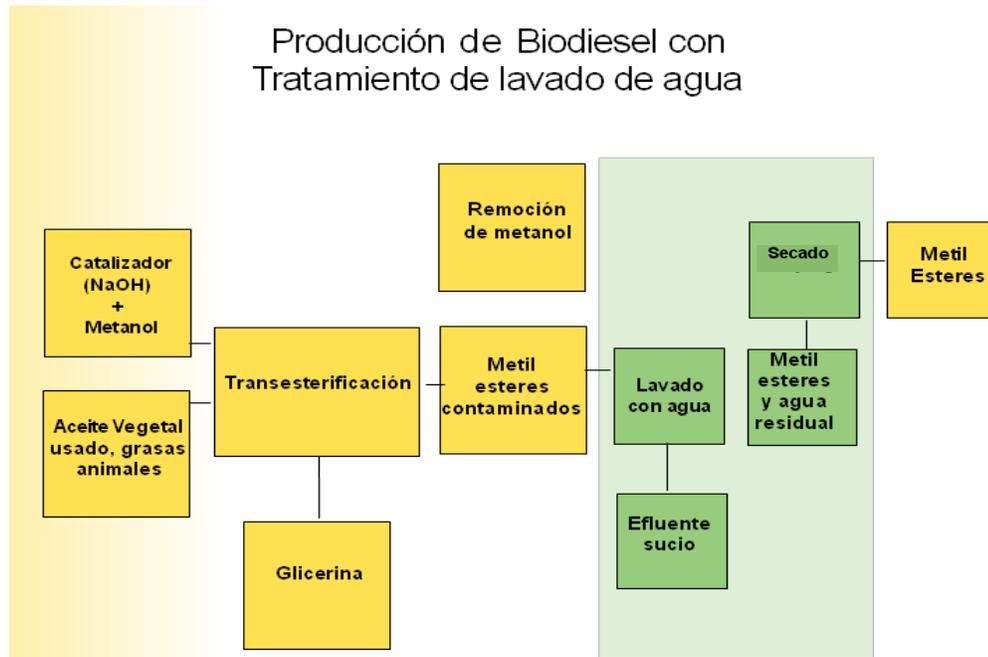


Figura 2.12 Proceso común de purificación de biodiesel con agua

Para facilitar el lavado, en nuestro proceso se lleva a cabo una neutralización previa del catalizador, con el fin de disminuir la posibilidad de la formación de jabones y al mismo tiempo usar menos agua para lograr un producto con pH neutro. Regularmente se retira el glicerol neutralizando solamente los ésteres, utilizando HCl concentrado (esto con el fin de usar un volumen pequeño de ácido). El procedimiento para calcular la cantidad de ácido requerida puede consultarse en el Apéndice IV.

2.9.2. Purificación seca para biodiesel (Dallas Group, 2013).

La era del lavado de biodiesel con agua puede terminar gradualmente ya que con éste método no se remueven impurezas insolubles en agua además del impacto de este efluente de agua contaminada que va directo al ambiente; los principales contaminantes no deseados en el biodiesel que no elimina del todo el lavado con agua son:

1. % Glicerina total
2. % Volumen agua y sedimentos
3. % Residuos de carbón
4. % Contenido de metanol
5. % Ácidos grasos libres

Actualmente una de las aplicaciones del silicato de magnesio se utiliza para mantener el aceite vegetal comestible en condiciones adecuadas para su utilización en la industria aceitera, alimentaria, restaurantes y comida rápida, principalmente en países desarrollados. Funciona como un filtro absorbente, mantiene el aceite fresco mediante el control de la degradación de los subproductos formados durante el proceso de fritura industria, reduce los ácidos grasos libres y los controles de color, fuera de los olores, sabores así como contaminantes externos al aceite. Recientemente algunas empresas irrumpieron en América del Norte en el mercado del biodiesel experimentando con Magnesol (silicato de magnesio sintético) figura 2.16; este producto aumenta la estabilidad oxidativa de biodiesel y se utiliza en combinación con o en lugar del agua de tratamiento de lavado en el proceso de purificación de biodiésel y puede alcanzar la norma ASTM D-6751 y otras especificaciones de las normas de la industria².

La técnica para purificar el biodiesel con silicato es de la siguiente forma:

² Artículo publicado en abril de 2010 por la revista Biodiesel Magazine

1. Aplicar entre el 0.1 y el 3% (dependiendo lo sucio) del polvo, en peso con respecto al biodiesel crudo.
2. Mantener en agitación constante o recirculación la mezcla como en el caso de la configuración de la figura 2.13.
3. Hacer pasar el biodiesel mezclado por un filtro fino las veces que sea necesario hasta que no muestre señales de residuos del polvo (el polvo se quedara en el filtro).
4. Almacenar el biodiesel purificado en un contenedor limpio y tapado.

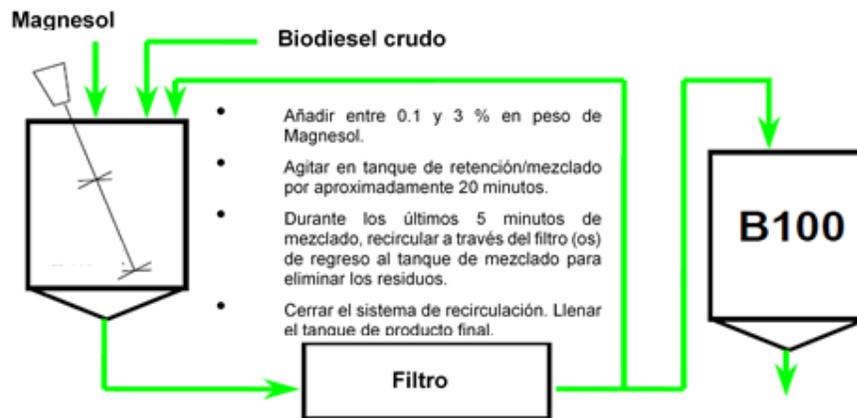


Figura 2.13 Método de utilización de purificación con Magnesol

2.10 Obtención de bioqueroseno

Para obtener bioqueroseno, se utiliza la técnica de elaboración de biodiesel de aceite vegetal reciclado vista anteriormente en este capítulo, solo con la única gran diferencia, que todo el procedimiento se realiza dentro de un rotavapor (Buchi R-215 totalmente automatizado, con bomba de vacío Buchi V-700 y recirculación con refrigeración Buchi F-105) a temperatura y presión controlada (microprocesador programable), para poder obtener un biodiesel con una pureza mayor.

Una vez obtenido el biodiesel se proceda a su destilación a un máximo de 105 °C (se ve burbujear) dentro del mismo rotavapor a un vacío de 2 torr. con el refrigerante circulando en el destilador a 10 °C. Al finalizar se obtendrán los siguientes productos de destilación

- ➔ Destilado ligero (Bioqueroseno): Fracción ligera (FAME de cadenas cortas) que se destilan del Biodiesel de aceite vegetal reciclado.

- Fondo de Destilación: Fracción pesada (FAME de cadenas largas), que queda en el matraz de destilación después de la destilación del Biodiesel de aceite vegetal reciclado.



Figura 2.14 Rotavapor Buchi R-215 automatizado

Este Destilado ligero (Bioqueroseno) es muy parecido físicamente al queroseno y al queroseno de aviación a turbina (Jet – A y Jet – A1), pero debe de cumplir con todas las especificaciones del combustible al cual se pretende igualar, al no haber todavía una norma específica para el bioqueroseno (de aviación en este caso), se debe cumplir con la norma Americana normalizada para combustibles de turbina de aviación civil, ASTM D1655. Esta norma internacional incluye los requisitos de los combustibles comerciales de turbina de aviación para uso civil. No incluye a todos los combustibles avalados para motores alternativos de turbina de aviación, sino más bien, define los tipos específicos de combustible de aviación para uso civil: Jet - A, y Jet A-1. Existe otra norma ASTM, la D7566 para para turbinas de aviación con hidrocarburos sintetizados y con componentes de combustible bioderivados. La norma, publicada por primera vez en 2009, incluye ahora un anexo con requerimientos para componentes de combustible sintéticos fabricados a partir de ésteres hidroprocesados y ácidos grasos (HEFA), producidos con diversas fuentes renovables pero se basa en la primera norma esencialmente.

2.10.1 Materias primas

Por sí mismo el bioqueroseno no cumple con la norma ASTM D1655, por este motivo algunos autores sugieren utilizarlo en mezclas con queroseno (Bxx), se utilizaron tres tipos de queroseno:

- Queroseno estándar de calibración Jet A-1: Este combustible de aviación de alta pureza para cromatografía gaseosa, se utiliza para calibrar el equipo, y tener una curva de referencia, utilizada para caracterizar las mezclas de Bioqueroseno - queroseno en el presente trabajo, cabe destacar que solo se ocupa una vez y es el patrón, se adquirido a Supelco Sigma- Aldrich: 1 ml concentración de 20,000 mg/ml en metanol.
- Queroseno sin aditivos: Es un combustible de aviación sin contenido de aditivos fue adquirido como combustible para lámpara y/o calefacción.
- Queroseno con aditivos: Es el combustible de aviación (Jet A-1) con aditivos que se añaden en su formulación: disipador de electricidad estática para prevenir el riesgo de autoignición, antioxidante para evitar la formación de gomas y peróxidos y otros aditivos como: anticongelantes que disminuyen el punto de congelación del agua precipitada en los depósitos del combustible, anticorrosivos que protegen contra la corrosión de las superficies metálicas del sistema de combustible, inhibidor de escarchado del sistema de combustible para evitar la formación de cristales y aditivos para evitar la volatilidad. Fue suministrado por un particular pero se adquiere de la empresa ASA (Aeropuertos y servicios auxiliares) la cual lo compra a PEMEX.

2.10.2 Metodología de mezclas Bioqueroseno - Queroseno

Las mezclas que se presentan a continuación fueron elegidas en base a que solo un porcentaje de bioqueroseno puede ser utilizado en el queroseno de aviación para lograr alcanzar la norma ASTM D1655 y poder después caracterizar.

- a. B10 + queroseno sin aditivos: Mezcla de queroseno sin aditivos con un 10% de bioqueroseno de aceite vegetal reciclado.
- b. B20 + queroseno sin aditivos: Mezcla de queroseno sin aditivos con un 20% de bioqueroseno de aceite vegetal reciclado
- c. B30 + queroseno sin aditivos: Mezcla de queroseno sin aditivos con un 10% de bioqueroseno de aceite vegetal reciclado.
- d. B10 + queroseno con aditivos: Mezcla de queroseno con aditivos mejoradores, con un 10% de bioqueroseno de aceite vegetal reciclado.
- e. B20 + queroseno con aditivos: Mezcla de queroseno con aditivos mejoradores, con un 10% de bioqueroseno de aceite vegetal reciclado.
- f. B30 + queroseno con aditivos: Mezcla de queroseno con aditivos mejoradores, con un 30% de bioqueroseno de aceite vegetal reciclado.

2.10. 3 Caracterización de mezclas Bioqueroseno - Queroseno

En la caracterización del bioqueroseno se utilizan muchas de las técnicas que se ocupan en el biodiesel, la buena calidad del combustible depende en gran manera de la calidad del insumo y el proceso adecuado y a continuación se presenta todas las técnicas que se utilizan en la caracterización del combustible, aunque en este trabajo solo se utilizan las consideradas más importantes, se referencian todas según su norma ASTM D 1655 que incluye a la D7566, los parámetros numéricos se puede ver en la tabla 2.3.

2.10.3.1 Especificaciones bioqueroseno (ASTM International D1655, 1958 y D7566 2011).

D56 Método de Prueba para Punto de Inflamación por Tag Closed Cup Tester

D86 Método de prueba para la destilación de productos derivados del petróleo a presión atmosférica

D129 Método de prueba para azufre en derivados (Generalidades Alto Método dispositivo de descomposición de presión)

D130 Método de prueba para Corrosividad de cobre a partir de productos derivados del petróleo por la tira de prueba de cobre

D240 Método de prueba para calor de combustión de hidrocarburos líquidos mediante calorímetro de bomba

D323 Método de prueba para Presión de Vapor de Productos de Petróleo (Método Reid)

D381 Método de prueba para la goma contenido en Combustibles por Jet Evaporación

D445 Método de prueba para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (y Cálculo de la viscosidad dinámica)

D1266 Método de prueba para azufre en productos derivados del petróleo (método de la lámpara)

D1298 Método de prueba para determinar la densidad, densidad relativa o gravedad API de petróleo crudo y productos de petróleo líquido por el método del hidrómetro

D1322 Método de Prueba para Punto de Humo de Queroseno y Aviación Turbine Fuel

D1740 Método de prueba para números luminómetro de combustibles para turbinas de aviación

D2276 Método de prueba para Partículas Contaminantes en combustible de aviación por Línea de muestreo

D2386 Método de Prueba para Punto de Congelamiento de Combustibles de Aviación

D2425 Método de prueba para los tipos de hidrocarburos en destilados medios por Espectrometría de Masas

D2887 Método de prueba para rango de ebullición Distribución de fracciones petrolíferas por cromatografía de gases

D3227 Método de prueba para (tiol mercaptano) de azufre en la gasolina, queroseno, Turbina de Aviación, y los combustibles destilados (Método potenciométrico)

D3241 Método de prueba para la estabilidad de oxidación térmica de los combustibles para turbinas de aviación

D3242 Método de prueba para la acidez en Aviación Turbine Fuel

D3828 Métodos de Prueba para Punto de Inflamación por Pequeña Escala Closed Cup Tester

D3948 Método de prueba para determinar características de separación de agua de combustibles para turbinas de aviación por Portable Separometer

D4054 Práctica de Calificación y Aprobación de Combustibles de Turbina Nueva Aviación y aditivos en el combustible

D4057 Práctica para Muestreo Manual de Petróleo y Derivados,

D4176 Método de prueba gratis de agua y partículas de contaminación en los combustibles destilados (Procedimientos de Inspección Visual)

D5291 Métodos de prueba para la determinación instrumental de carbono, hidrógeno y nitrógeno en los productos del petróleo y lubricantes

D5972 Método de Prueba para Punto de congelación de Combustibles de Aviación (Fase automática Método de transición)

D6045 Método de prueba para el color de los productos derivados del petróleo por el método automático Tristimulus

D6304 Método de ensayo para la determinación de agua en los productos del petróleo, Aceites Lubricantes y Aditivos por coulométrica Karl Fischer

D6379 Método de ensayo para la determinación de los tipos de hidrocarburos aromáticos en los combustibles de aviación y destilados de petróleo - High Performance Liquid método de cromatografía con detección de refracción Índice

Tabla 2.3a: Detalle de los requerimientos de los combustibles para turbina de aviación de la Norma ASTM 1655

Propiedad		JET A o JET A-1	Método ASTM
COMPOSICION			
Acidez Total mg KOH/g	máx	0,10	D3242
1. Aromáticos vol %	máx	25	D1319
2. Aromáticos vol %	máx	26,5	D6379
Azufre, mercaptano masa %	máx	0,003	D3227
Azufre, masa total	máx	0,30	D1266, D2622, D4294, o D5453
VOLATILIDAD			
Temperatura de destilación	máx	205	D86, D2887
10% Recuperado, temperatura	máx	anotar	
50% Recuperado, temperatura		anotar	
90% Recuperado, temperatura		300	
Residuo de destilación %	máx	1,5	
Perdida destilación %	máx	1,5	
Punto de Inflamación °C	mín	38	D56o D3828
Densidad (15°C), kg/m ³		775 a 840	D1298o D4052
FLUIDEZ			
Punto de Cristalización °C	máx	-40 Jet A	D5972, D7153, D7154, o D2386
Viscosidad -20°C, mm ² /s	máx	8,00	D445
COMBUSTION			
Poder neto de combustión PCI, MJ/kg	mín	42,8	D4529, D3388, o D4809
Uno requisito deberá ser cumplido a continuación			
(1) Punto de Humo, mm, ó	mín	25	D1322
(2) Punto de Humo, mm, y	mín	18	D1323
naftalenos, vol, %	máx	3,0	D1840
CORROSION			
Tira de Cobre, 2hs a 100°C	máx	N° 1	D130
ESTABILIDAD TERMICA			
(2,5 hs a temperatura controlada de 260°C min)			
Caída de presión de filtro, mm, Hg	máx	25	D3241
CONTAMINANTES			
Gomas existentes, mg/100mL	máx	7,00	D381, IP540
Microsoparmotor, ^M Rating			D3948
Sin aditivo de conductividad eléctrica	mín	85	
Con aditivo de conductividad eléctrica	mín	70	
ADITIVOS			
		ver 5.2	
Conductividad eléctrica, pS/m			D2624

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en cada experimento realizado, y se evalúan cada uno de ellos de acuerdo a la caracterización específica y norma sobre la que se tome la referencia, al final se hace la comparación y se discute el resultado.

3.1. Condiciones óptimas de producción biodiesel

Para encontrar las condiciones adecuadas de producción de biodiesel, se realizaron 5 experimentos de 27 muestras de 5 ml cada una; en total se elaboraron 135 muestras, los experimentos se realizaron para determinar las condiciones óptimas para el proceso de conversión usando un diseño de combinación de las tres variables que definen la producción del biodiesel (T temperatura, A porcentaje de alcohol y t tiempo). Los rangos de las variables principales en el proceso de transesterificación se determinaron a partir de pre-experimentos como: la temperatura de reacción, proporción molar de alcohol, tipo de alcohol utilizado y el tipo de catalizador.

3.1.1. Materiales y métodos

La preparación de la muestra de los experimentos consiste en: adicionar 5 ml. de aceite reciclado vegetal en un tubo de ensaye de 10 ml. se somete a calentamiento a baño maría a una temperatura de 60, 75 y 90°C (dependiendo el experimento a realizar); una vez alcanzada la temperatura se le adiciona el catalizador (metóxido de sodio) a un porcentaje previamente establecido (100, 150 y 200%) y se mantiene en agitación constante durante 1, 1.5 y 2 hr. (dependiendo la combinación del experimento) figura 3.1; posteriormente se deja reposar por al menos 1 hora y se procede a decantar la glicerina acumulada en el fondo del tubo de ensaye; finalmente se procede a la purificación del combustible utilizando agua. De los cinco experimentos realizados se toma para el análisis el último lote elaborado de 27 muestras, considerando que en este último se logró estandarizar el proceso de conversión del total de las 135 muestras, Tabla 3.1

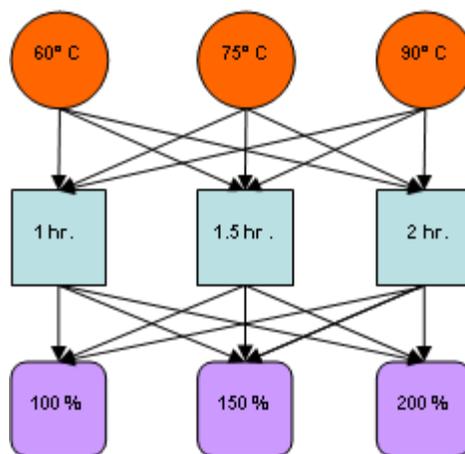


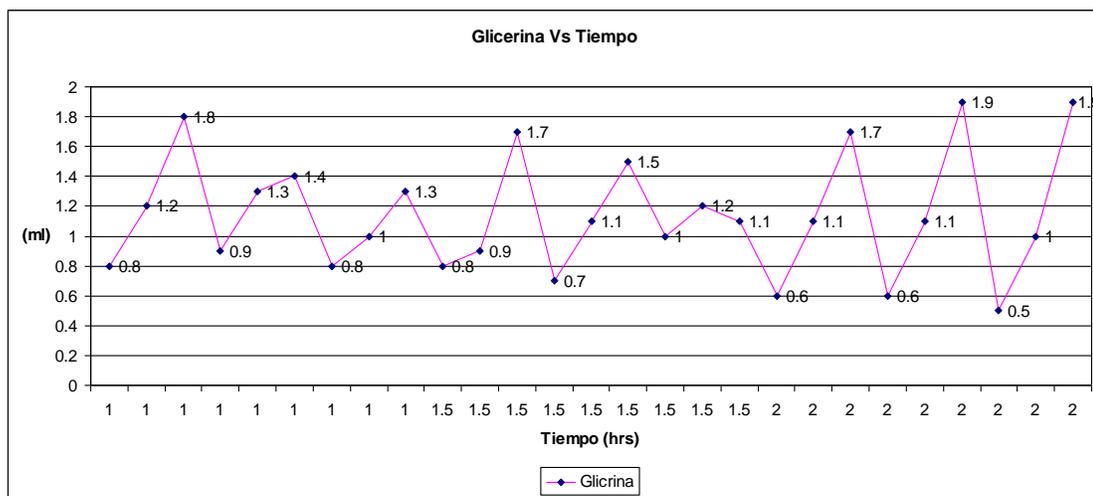
Figura 3.1 Combinaciones del experimento

Tabla 3.1 Combinación de experimento de 27 muestras

Combinación de muestras de experimentos							
Muestra	t	T	Alcohol	Glicerina Extraída (ml)	Total muestra	Biodiesel (ml)	Rendimiento de Aceite
1	1 hr	60 °C	100%	0.8	6	5.2	87%
2	1 hr	60 °C	150%	1.2	6.5	5.3	82%
3	1 hr	60 °C	200%	1.8	7	5.2	74%
4	1 hr	75 °C	100%	0.9	6	5.1	85%
5	1 hr	75 °C	150%	1.3	6.5	5.2	80%
6	1 hr	75 °C	200%	1.4	7	5.6	80%
7	1 hr	90 °C	100%	0.8	6	5.2	87%
8	1 hr	90 °C	150%	1	6.5	5.5	85%
9	1 hr	90 °C	200%	1.3	7	5.7	81%
10	1.5 hrs	60 °C	100%	0.8	6	5.2	87%
11	1.5 hrs	60 °C	150%	0.9	6.5	5.6	86%
12	1.5 hrs	60 °C	200%	1.7	7	5.3	76%
13	1.5 hrs	75 °C	100%	0.7	6	5.3	88%
14	1.5 hrs	75 °C	150%	1.1	6.5	5.4	83%
15	1.5 hrs	75 °C	200%	1.5	7	5.5	79%
16	1.5 hrs	90 °C	100%	1	6	5	83%
17	1.5 hrs	90 °C	150%	1.2	6.5	5.3	82%
18	1.5 hrs	90 °C	200%	1.1	7	5.9	84%
19	2 hrs	60 °C	100%	0.6	6	5.4	90%
20	2 hrs	60 °C	150%	1.1	6.5	5.4	83%
21	2 hrs	60 °C	200%	1.7	7	5.3	76%
22	2 hrs	75 °C	100%	0.6	6	5.4	90%
23	2 hrs	75 °C	150%	1.1	6.5	5.4	83%
24	2 hrs	75 °C	200%	1.9	7	5.1	73%
25	2 hrs	90 °C	100%	0.5	6	5.5	92%
26	2 hrs	90 °C	150%	1	6.5	5.5	85%
27	2 hrs	90 °C	200%	1.9	7	5.1	73%
							83%

3.1.2. Resultados y discusión

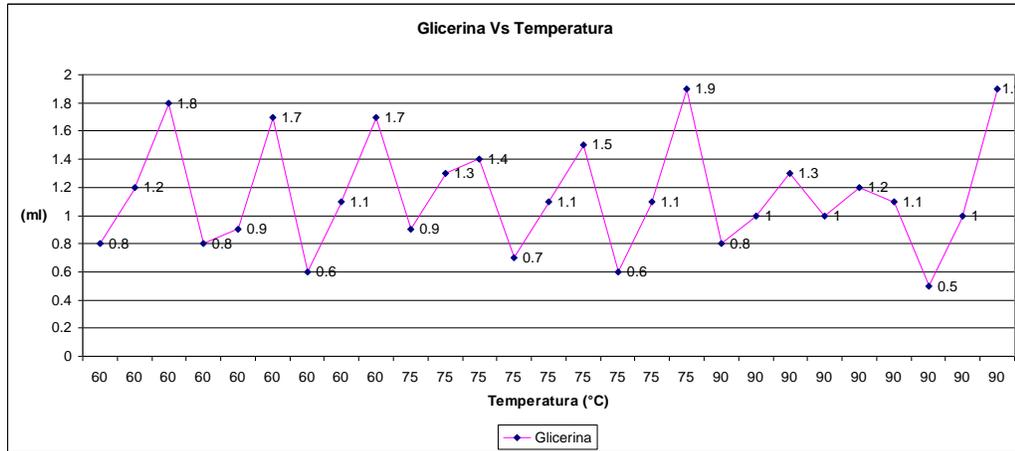
Lo que se comprobó con este experimento fue que el aumento del tiempo de reacción, no afecta significativamente debido a que casi el 95% de conversión en el proceso se obtiene en los primeros 10 min. Grafica 3.1 y figura 3.2; mientras mayor sea el tiempo aumentaran los Watts/hr utilizados en el proceso. La Temperatura es proporcional al tiempo de reacción, mientras más alta la conversión será más rápida después de los 10 min. para alcanzar el 100%, pero el gasto energético igualmente será mayor hasta en un 50% de los Watts/hr utilizados para mantener la temperatura, no lográndose ver aumentos significativos en la cantidad de combustible obtenido Grafica 3.2. La única variable que afecta directamente en la cantidad de glicerina que se obtiene de la conversión es el exceso de alcohol, la literatura indica que mientras mayor sea el porcentaje de alcohol en este caso metanol se garantiza un rompimiento de los ácidos grasos mayor cercano al 100%, con la posibilidad de recuperar el excedente mediante destilación antes del purificado, pero mucho de este se va en la glicerina combinada teniendo que incrementar dos procesos de recuperación Grafica 3.3 y 3.4.



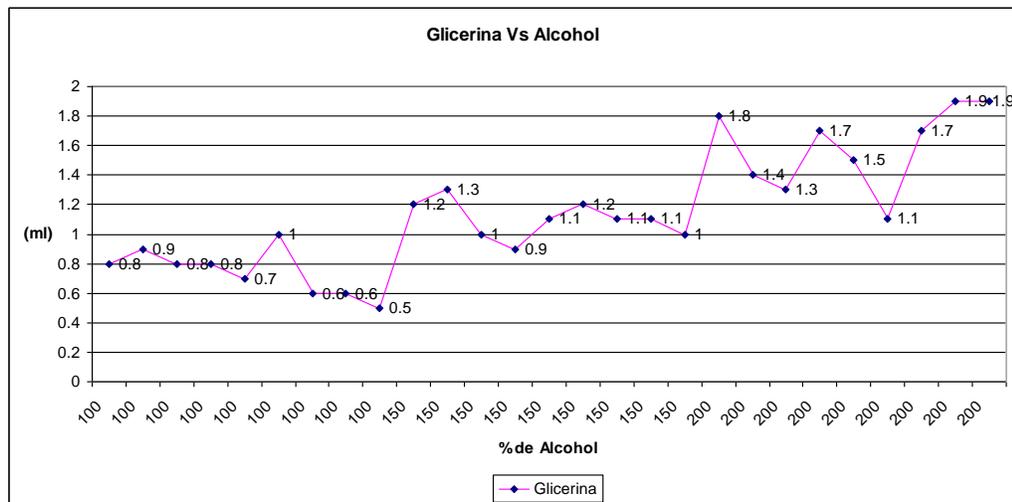
Grafica 3.1. Comportamiento de la Glicerina contra el tiempo de proceso.



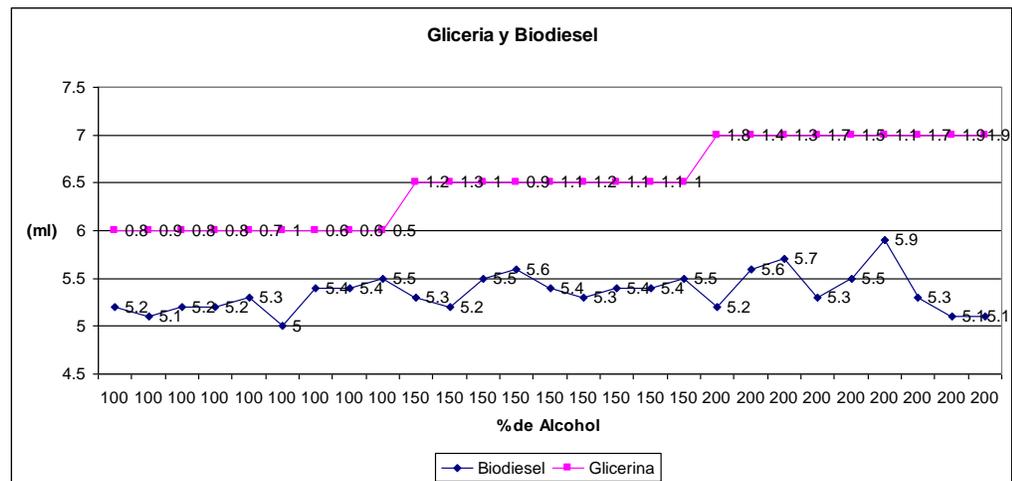
Figura 3.2. Biodiesel y glicerina (cuantificación)



Grafica 3.2 Comportamiento de la Glicerina contra la Temperatura de proceso.

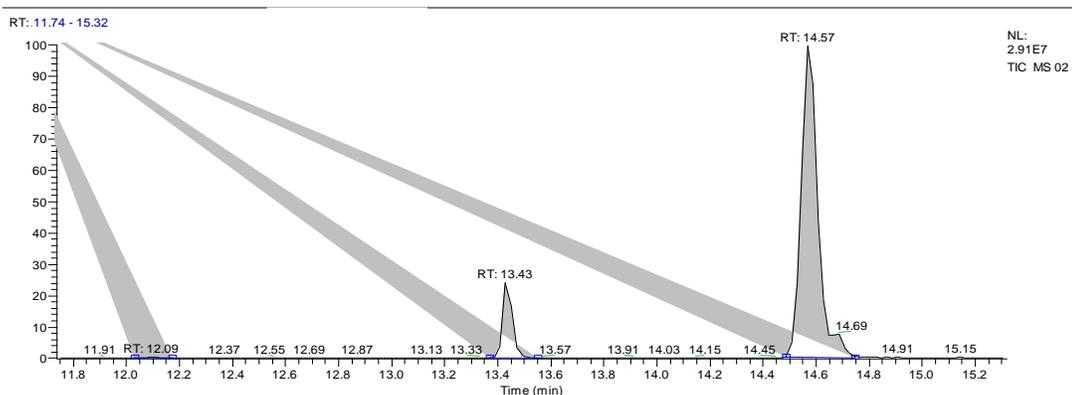


Grafica 3.3. Comportamiento de la Glicerina contra el exceso de alcohol en el proceso.



Grafica 3.4 Comportamiento de la Glicerina contra biodiesel con exceso de alcohol

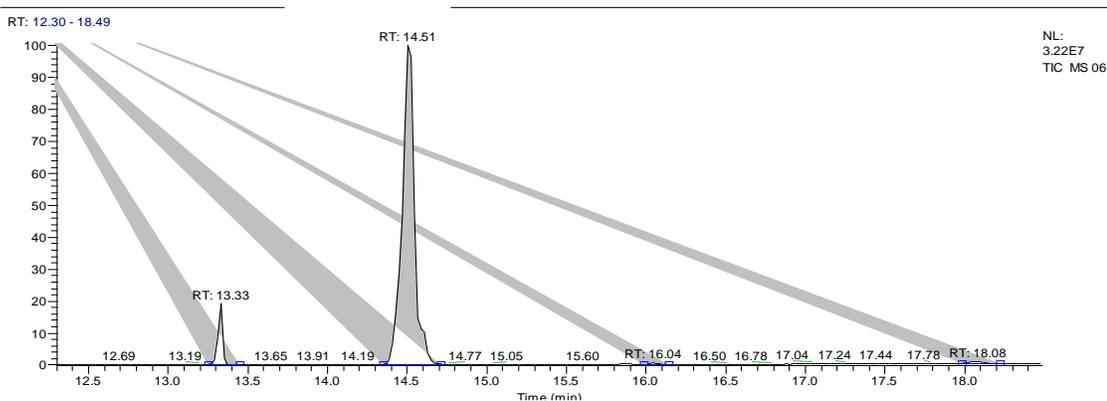
A continuación se muestran los 3 cromatogramas (Graficas 3.5, 3.6 y 3.7) de las 3 muestras con sus respectivas tablas de porcentajes con cada tipo de metiles ester (Tablas 3.1, 3.2 y 3.3), que nos indican exactamente la cantidad de conversión en el combustible.



Grafica 3.5. Cromatografía de los elementos detectados en la muestra 1 (1hr, 60°C, 100%)

Tabla 3.2 Nombre de elementos y porcentaje de la muestra 1.

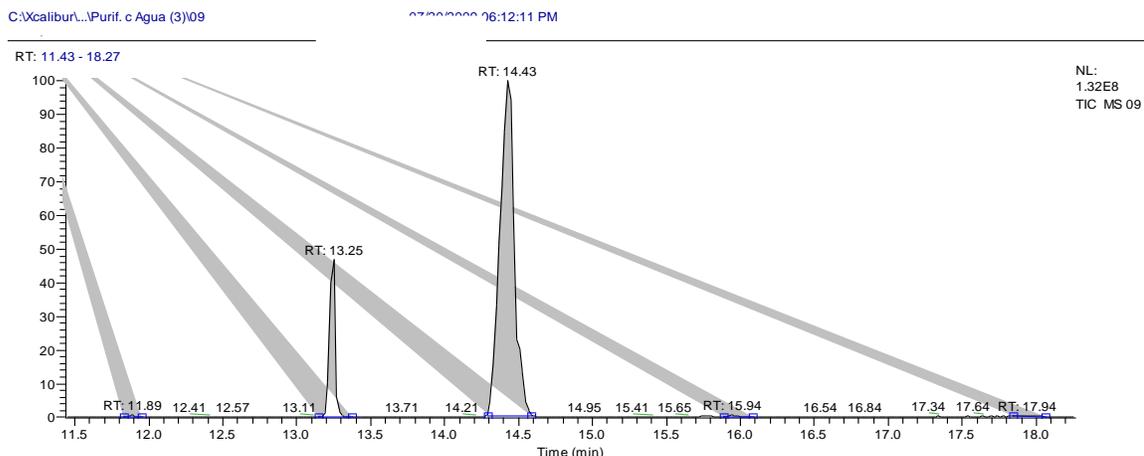
01.RAW								
RT: 11.74 - 15.32								
Number of detected peaks: 3								
Apex RT	Start RT	End RT	Area	%Area	Height	%Height	Name	Formula
12.09	12.03	12.17	276685.9	0.19	134119	0.37	Glycerine propanetriol	C3H8O3
13.43	13.37	13.55	16994521	11.66	6951370	19.28	Pentadecanoic acid, 14- methyl-, methylester (pentadecílico)	C17H34O2
14.57	14.49	14.75	1.28E+08	86.77	28964416	80.35	6- Octadecenoic acid, Methylester (Z), (Oleico)	C19H36O2



Grafica3.6 Cromatografía de los elementos detectados en la muestra 14 (1.5hr, 75°C, 150%)

Tabla. 3.3 *Nombre de elementos y porcentaje de la muestra 14.*

14.RAW								
RT: 13.14 - 15.51								
Number of detected peaks: 3								
Apex RT	Start RT	End RT	Area	%Area	Height	%Height	Name	Formula
13.33	13.25	13.45	12798456	6.63	6234587	16.08	Pentadecanoic acid, 14- methyl-, methylester (pentadecílico)	C17H34O2
14.51	14.35	14.71	1.78E+08	92.1	32194767	83.57	6- Octadecenoic acid, methylester, (Z) (oleico)	C19H36O2
16.04	15.98	16.14	577442.1	0.3	137621	0.35	Docosanoic acid, Methylester (Behenico)	C23H46O2



Grafica 3.7 Cromatografía de los elementos detectados en la muestra 14 (2hr, 90°C, 200%)

Tabla 3.4 *Nombre de elementos y porcentaje de la muestra 27.*

27.RAW								
RT: 11.43 - 18.27								
Number of detected peaks: 5								
Apex RT	Start RT	End RT	Area	%Area	Height	%Height	Name	Formula
11.89	11.83	11.95	1868876	0.17	789925.2	0.4	Tetradecanoic acid, Methylester (Miristico)	C15H30O2
13.25	13.15	13.37	1.7E+08	15.64	62086183	31.75	Nonanoic acid, Methylester(Pelargonico)	C10H20O2
14.43	14.29	14.59	9.11E+08	83.6	1.32E+08	67.34	6- Octadecenoic acid, methylester, (Z) (oleico)	C19H36O2
15.94	15.88	16.08	2787976	0.26	659117.1	0.34	Tetradecanoic acid, Methylester (Miristico)	C15H30O2
17.94	17.84	18.06	2044937	0.19	335358	0.17	Cyclopentaneundecanoic acid, methylester	C17H32O2

Después realizar la caracterización se comprobó que los mejores resultados se obtienen a entre 60 ° y 75 ° C de Temperatura, 1 hr de tiempo, 100 % de exceso de metanol, 3 lavados

con agua o en su defecto hasta que se el agua salga limpia, la cantidad de glicerina total que es el principal parámetro para verificar la calidad del combustible dio una media bajo las variables escritas de 0.005%, Siendo esta ultima la mejor técnica de obtención de biodiesel a nivel laboratorio, desde el punto de vista energético, económico y ecológico del sistema.

3.2 Obtención de biodiesel de grasa de pollo, girasol, palma, soya y reciclado.

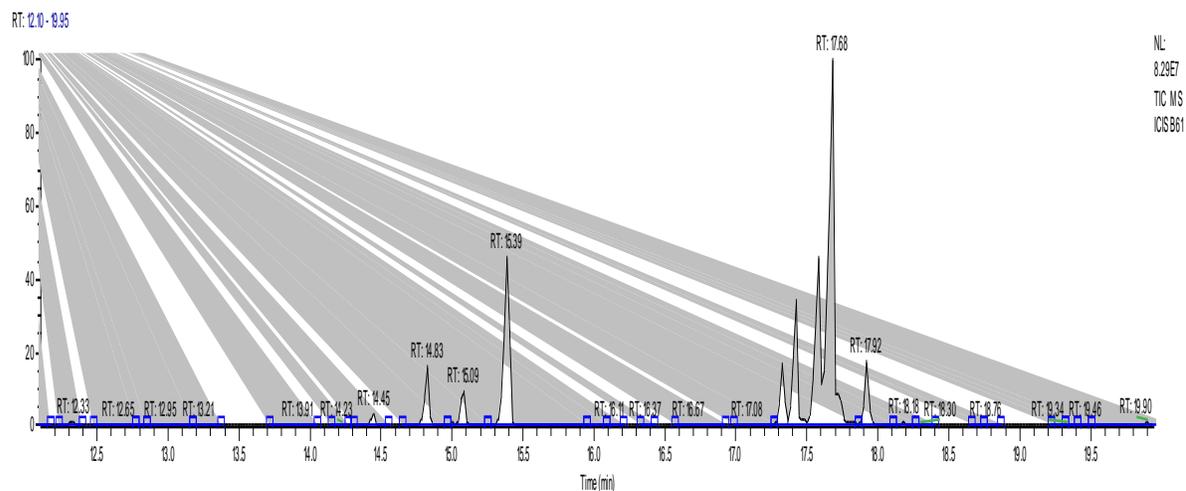
Se realizaron experimentos con aceite obtenido de la grasa y piel de pollo, y se analizó su rendimiento para la conversión a biodiesel, de igual forma se planteó una metodología para obtener la grasa de pollo; de la caracterización se comprobó que esta grasa es más factible en comparación con la vacuna, ya que al evaluar la composición de ácidos grasos de la grasa de pollo, se encontró una mayor proporción de ácidos grasos monoinsaturados, seguido de los ácidos grasos saturados y de los poliinsaturados.

3.2.1. Materiales y métodos

Los materiales utilizados fueron 3kilogramos de grasa y piel de pollo que se sometió a un procedimiento de obtención de grasa liquida planteado en capitulo (metodóloga para la obtención de grasa de pollo) y de ahí se utilizaron 500 ml de la grasa liquida. En la misma proporción se utilizaron los aceites de girasol, palma, soya, reciclado claro, oscuro y se siguió la técnica de producción de biodiesel planteada en el Apéndice 1 pero con los valores de 60 °C, 1hr y 100% de alcohol.

3.2.2. Resultados y discusión

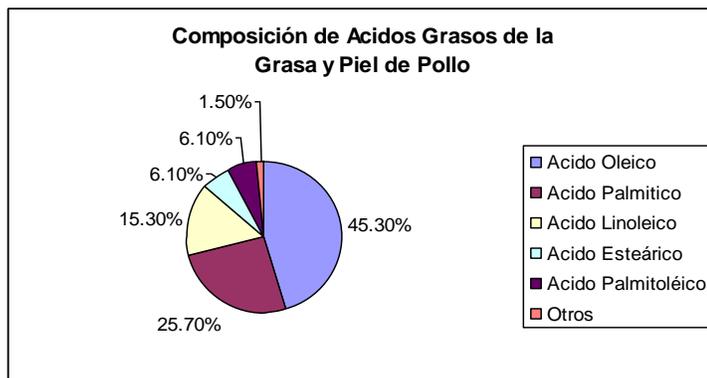
El perfil de ácidos grasos de la grasa de piel de pollo sometida a dos tipos de extracción por derretimiento nos reporta: que el ácido oleico (ácido graso monoinsaturado) es el principal ácido graso de la piel con un 45.3%, seguido del palmítico (ácido graso saturado) con un 25.7%, el ácido linoleico (ácido graso poliinsaturado) con un 15.3%, el ácido esteárico (ácido graso saturado) con un 6.1% y por último el ácido palmitoléico (ácido graso monoinsaturado) con un 6.1% Graficas 3.8, 3.9 y 3.10; además esta grasa es suave requiriendo no más de 120° C de temperatura para disolverse totalmente; la caracterización que se presenta se realizó en el cromatógrafo de gases acoplado a un detector espectrómetro de masas, se verificaron los diferentes elementos presentes así como sus porcentajes y cantidades, tabla 3.5.



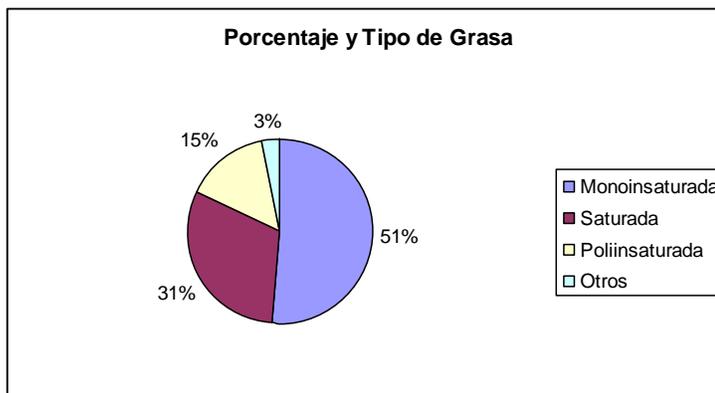
Grafica 3.8 Cromatografía del biodiesel de grasa de pollo

Tabla 3.5 Nombre de elementos y porcentaje de la muestra

B61.RAW						
RT: 14.26 - 18.11						
Number of detected peaks: 9						
Apex RT	Start RT	End RT	Area	%Area	Height	Name
14.45	14.41	14.47	4568418.089	0.75	2290113.075	Metil Ester Palmitoleate
14.83	14.77	14.87	28513270.27	4.71	13333520	Ácido Palmítico, Metil Ester
15.09	15.05	15.11	17404127.2	2.87	7749138.783	Metil Ester Palmitoleate
15.39	15.31	15.43	106058318	17.51	37989837	Ácido Palmítico, Metil Ester
17.32	17.28	17.36	27539840.05	4.55	13208808.13	Ácido Linoleico, Metil Ester
17.42	17.38	17.44	58396434.42	9.64	28655603	Ácido Oleico, Metil Ester
17.58	17.5	17.6	98138088.03	16.2	37997088	Ácido Linoleico, Metil Ester
17.68	17.62	17.78	236527636	39.05	82861989	Ácido Oleico, Metil Ester
17.92	17.86	17.96	28634732.62	4.73	14619374	Ácido Estearico, Metil Ester



Grafica 3.9 Composición de ácidos grasos en la grasa de pollo



Grafica 3.10 Porcentaje y tipo de grasa

Según el tipo de ácido graso presente es el tipo de grasa por lo tanto si se tiene:

1. Ácido Oleico será una Grasa Monoinsaturada
2. Acido Palmítico será una Grasa Saturada
3. Ácido Palmitoleico será una Grasa Monoinsaturada
4. Ácido Linoleico será una Grasa Polisaturada
5. Acido Esteárico será una Grasa Saturada

Los de ácidos grasos saturados más comunes son los de 14, 16 y 18 átomos de carbono, tabla 3.6. Dada su estructura, los ácidos grasos saturados son sustancias extremadamente estables desde el punto de vista químico.

Los ácidos grasos insaturados tienen en la cadena dobles enlaces, en un número que va de 1 a 6, los que tienen una sola insaturación se llaman monoinsaturados, quedando para el resto el término de poliinsaturados, aunque evidentemente también puede hablarse de diinsaturados, triinsaturados, etc. Este tipo de aceites es recomendable para hacer biodiesel.

Los ácidos grasos poliinsaturados son fácilmente oxidables, tanto más cuanto mayor sea el número de dobles enlaces y partir de tres insaturaciones inestables.

Tabla 3.6 Composición de ácidos grasos metil ester de biodiesel obtenidos de aceites vegetales incluida la grasa de pollo en el laboratorio

	C14:0 Mirístico	C15: 0	C16:0 Palmítico	C16:1 Palmitoleico	C17:0 Magárico	C18:0 Esteárico	C18:1 Oléico	C18:2 Linoléico	C18:3 Linolénico	C20:0	C20:1	C22:0
B-100 Maíz			10.1			2.0	27.1	58.7	0.4		0.4	0.1
B-100 Girasol			6.6			2.4	13.4	77.1	0.2	0.3		
B-100 Soya			12.9			5.2	23.8	46.6	7.8	0.3	0.2	0.3
B-100 Reciclado claro Aurr.		6.6 3					92.1					0.5
B-100 Reciclado oscuro	0.43						83.6					0.3
B-100 Grasa de pollo			25.70	6.15		5.90	45.3	15.30				
B-100 Palma	1.3		97.5			1.2						

Tabla 3.7 Principales parámetros importantes caracterizados siguiendo el procedimiento de la norma ASTM D6751 para biodiesel de diferente fuente obtenido en el laboratorio

Propiedad	Limite	Unidades	B-100 Maíz	B-100 Girasol	B-100 Soya	B-100 Reciclado Claro	B-100 Reciclado Oscuro	B-100 Grasa de pollo	B-100 Aceite de palma
Flash point	100.0 mín.	°C	165	162	170	190	195	181	177
Agua y sedimentos	0.050 máx.	% volumen	0.04	0.04	0.05	0.10	0.25	0.1	0.0
Viscosidad cinemática, 40°C	1.9 – 6.0	mm ² /s	4.43	4.4	4.1	4.127	4.57	5.2	4.44
Densidad, 15°C	0.85- 0.89	g/cm ³	0.87	0.85	0.85	0.86	0.85	0.89	0.87
Ceniza sulfatada	0.020 máx.	% masa				0.00	0.060	0.05	0.0
Sulfuros	0.050 máx.	% masa	0.006	0.002	0.007	0.006	0.00146	0.02	-
Corrosión al cobre	No. 3 máx.	-	-	-	-	-	-	-	-
Número de cetanos	40 mín.	-	-	-	-	-	-	-	-
Cloud point	Usuario	°C	9	9	7	9	13	11	9
Residuos de carbonos, muestra 100%	0.050 máx.	% masa	0.15	0.25	0.010	0.010	0.060	0.050	0.011
Glicerina total	0.240 máx.	% masa	0.08	0.09	0.095	0.033	0.063	0.20	0.15

Basados en las técnicas y procedimientos de la norma ASTM D6751, la cual a su vez está compuesta por una norma para cada característica del combustible, se obtuvieron los resultados presentados en tabla 3.7 de los diferentes tipos de combustible elaborado según, se muestra Flash point, Agua y sedimentos, viscosidad cinemática a 40° C, densidad a 15 °C, cenizas sulfatadas, sulfuros, cloud point, residuos de carbono, glicerina total; la corrosión al cobre y el número de cetanos no pudo calcularse al no tener el equipo disponible en el laboratorio. Se puede observar en los valores de la caracterización, el biodiesel de aceite reciclado obscuro es el que no cumple con la mayoría de parámetros, la razón principal es la mala calidad del aceite al elaborar el combustible, al estar quemado tiene una cantidad grande de residuos, cenizas, agua, carbón y ácidos grasos libres.

3.3 Purificación adecuada de Biodiesel

Una parte muy importante de este trabajo es analizar el funcionamiento del Silicato de magnesio sintético (purificación seca) contra el agua (purificación húmeda), para encontrar la purificación óptima del combustible y saber que material es más adecuado para la tarea.

3.3.1 Materiales y métodos

Igualmente que un experimento anterior se realizaron 5 experimentos de 27 muestras de 5 ml cada una; en total se elaboraron 135 muestras de los cuales se escogieron 45 al azar (9 de cada tipo), se utilizó un solo tipo de aceite como materia prima (aceite de cocina reciclado) pero de dos fuentes distintas, cuyas características y condiciones para convertirlo a biodiesel ya han sido probadas con anterioridad en el Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), los experimentos se realizaron para determinar las condiciones óptimas para el proceso de conversión, usando una combinación de las tres variables de un experimento anterior (temperatura, porcentaje de alcohol y tiempo), y dos más para la purificación con agua (número de lavados) y silicato de magnesio (porcentaje de silicato de magnesio sintético), las muestras se tomaron inmediatamente después de decantar por gravedad la glicerina, el metóxido de sodio se utiliza como catalizador.

3.3.1.1 Experimentos con Silicato de Magnesio

El trabajo se llevó a cabo en tubos de ensaye con muestra de 5 ml provistos de un agitador de velocidad variable. El tiempo estándar de la purificación fue de 10 minutos, pero las

muestras se tomaron a los 5 y 7 minutos. La separación del producto final fue por centrifugación, ya que no es muy recomendable filtrar las muestras pequeñas.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en concentraciones (w/w) de Magnesol: 0.5, 1, 2, 3 y 1% combinado con lavado. Todos los experimentos se realizaron en ambas materias primas. Solo nueve muestras de cada experimento se caracterizaron. Las muestras fueron analizadas para el metanol y el glicerol libre mediante técnicas de GC, tomando en cuenta que debido al tamaño de la muestra son las técnicas recomendadas. El contenido de agua se midió por el método de Karl-Fischer en cada muestra al igual que la acidez, contenido de jabones, y mono, di- y triglicéridos.

Considerando que Magnesol es hidróscopico una vez que el empaque se abrió se tuvo cuidado de volver a sellar tan firmemente como sea posible. El material para su uso inmediato fue puesto en recipientes herméticos de plástico y para algunos experimentos fue secado en el horno a una temperatura cercana a los 100 °C para maximizar su efectividad. Debido a la naturaleza muy fina del polvo Magnesol se utiliza una mascarilla en su manipulación.

3.3.1.2 Experimentos con agua

El agua para el lavado utilizada es de dos tipos: agua desionizada, y de grifo de la ciudad. La tabla 3.8 muestra las propiedades del agua de la ciudad de Temixco, Morelos México. Se efectuó el lavado a temperatura de 65 °C. Tres relaciones agua (números de lavados) y dos velocidades de agitación. Una vez más todos los experimentos se realizaron en ambas materias primas.

El trabajo utiliza el mismo procedimiento utilizado con el Magnesol con el tamaño de muestra de 5 ml. El tiempo estándar de lavado fue de 10 minutos, pero las muestras se tomarán a los 5 y 7 minutos. La separación del producto final fue por gravedad de la solución durante 30 minutos, pero fue necesario centrifugar la muestra. El análisis fue el mismo que para el utilizado con el Magnesol, nueve análisis de cada experimento, Tabla 3.9.

Tabla 3.8 Propiedades del agua de Temixco, Méx. (INECC, 2006)

Parámetros	Resultados
pH	6.9
Dureza (mg CaCO ₃ /L)	450
Turbidez (NTU)	0.23
Sólidos disueltos en mg/l-1	680

Tabla 3.9 Experimentos con Magnesol

Experimento	Muestra	t (hr)	T (°C)	% Alcohol (Metanol)	% Silicato de Magnesio	Lavado con agua	Muestras caracterizadas
1	27	1	65	100	3	-	9
2	27	1	65	100	2	-	9
3	27	1	65	100	1	-	9
4	27	1	65	100	0.5	-	9
5	27	1	65	100	1	2	9

El método de análisis para este caso es con sistema automático de inyección “cool on column” (columna en frío) en el cromatógrafo de gases que fue utilizado para la determinación de los mono-, di-, triglicéridos y glicerol libre, de conformidad con la norma Americana ASTM D6584). Una columna capilar de GC (30 m x 0,25 mm de diámetro x 0,25 micras) acoplado a un detector de espectrometría de masas de 250 °C, y helio como gas acarreador a 1 ml / min. El análisis de biodiesel para cada muestra se llevó a cabo por sytating, se disolvieron 100 µl de muestra de biodiesel en 0.8 ml de heptano y se inyectó 1 µl de esta solución en CG. Dos patrones internos se utilizan, uno para el glicerol y otro para los glicéridos. Los monoglicéridos (MG), diglicéridos (DG), triglicéridos (TG) y el contenido de glicerol libre se expresaron como porcentaje en peso (% (m / m)). El instrumento se calibró usando glicerol, monolein, diolein y trioleína en soluciones de n-heptano, de conformidad con la norma D6584 y se corroboró con espectrómetro de masas.

El metanol se determinó usando igualmente el CG utilizando el método de inyección manual, de conformidad con la norma ASTM D6751, con 2-propanol como patrón interno y D6584 y se corroboró con el espectrómetro de masas. El contenido de agua se determinó por el método Karl-Fischer (ISO 12937) y el índice de acidez se determinó por titulación con hidróxido de potasio, de conformidad con la norma ASTM D664.

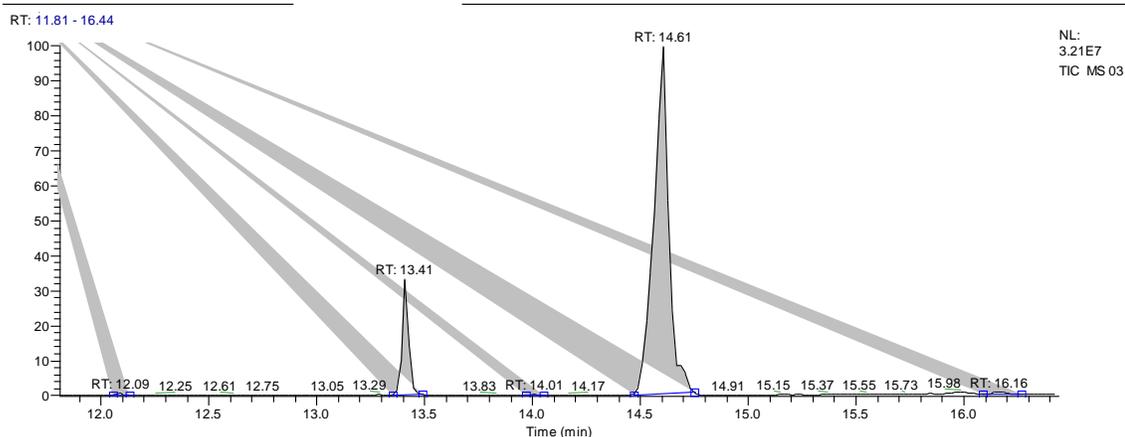
El índice de estabilidad a la oxidación (OSI) se determinó siguiendo el método de "Rancimat" de conformidad con la norma ASTM D2274. El contenido de jabón se determinará de acuerdo con el método de "Biodiesel Analytical Methods" (Métodos Analíticos de Biodiesel).

3.3.2 Resultados y discusión

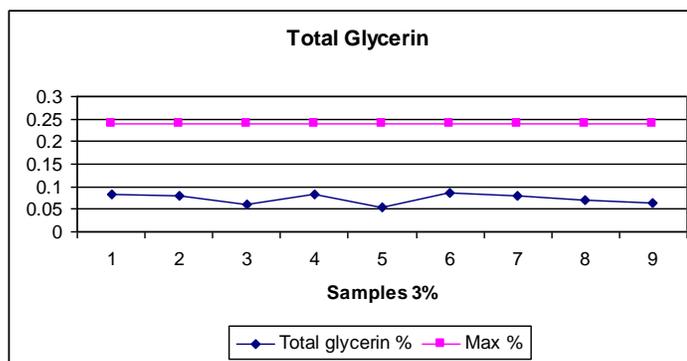
En la tabla 3.10 se ve los datos de las variables utilizadas, así como la cantidad de silicato de magnesio agregado del 3% a cada una de 9 muestras tomadas aleatoriamente del paquete de 27 muestras. En la cromatografía 3.11, es una de las muestras podemos apreciar los metiles esteres presentes y podemos alcanzar a ver la cantidad de glicerina que está presente en el (minuto 12.9) y que relativamente es muy poca. El resultado en la gráfica 3.12 nos indica que la cantidad de glicerina cumple por mucho la norma quedando muy por debajo de ella.

Tabla 3.10 Datos de purificación con Silicato de Magnesio al 3%

Muestras de biodiesel de aceite reciclado purificado con silicato de magnesio sintético al 3%						
Muestras	t	T	Alcohol	Glicerol extraído (ml)	Peso sin glicerina (g)	Silicato de magnesio al 3% en peso (g)
3	1hr	65 °C	100%	0.7	3.77	0.0762
5	1 hr	65 °C	100%	0.75	4.2	0.074
8	1 hr	65 °C	100%	0.7	4.22	0.0824
12	1 hr	65 °C	100%	0.4	2.15	0.0674
14	1 hr	65 °C	100%	0.8	4.5	0.0754
16	1 hr	65 °C	100%	0.7	3.99	0.0796
19	1 hr	65 °C	100%	0.85	3.88	0.0702
21	1 hr	65 °C	100%	0.6	3.29	0.0678
26	1 hr	65 °C	100%	0.75	3.97	0.0422



Grafica 3.11 Cromatografía, purificación al 3 % de Silicato de Magnesio

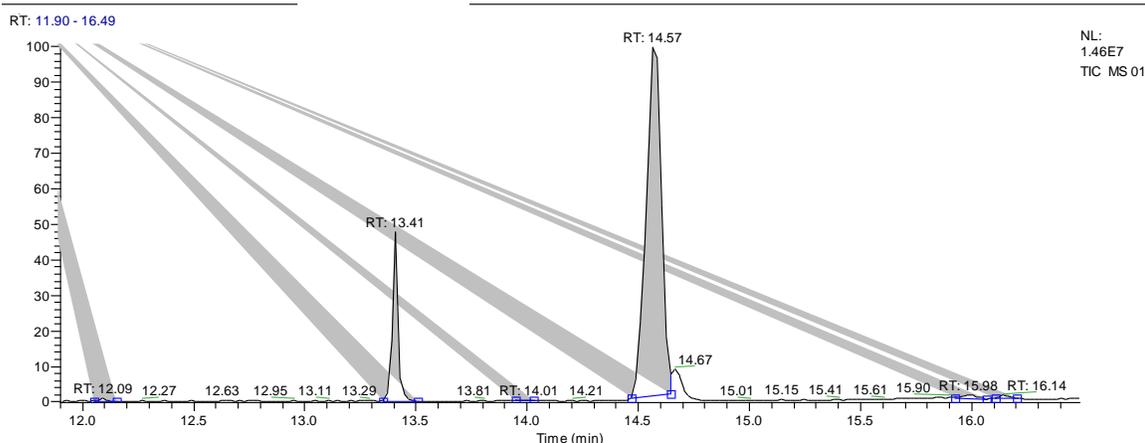


Grafica 3.12 Biodiesel purificado al 3% de Silicato de Mg.

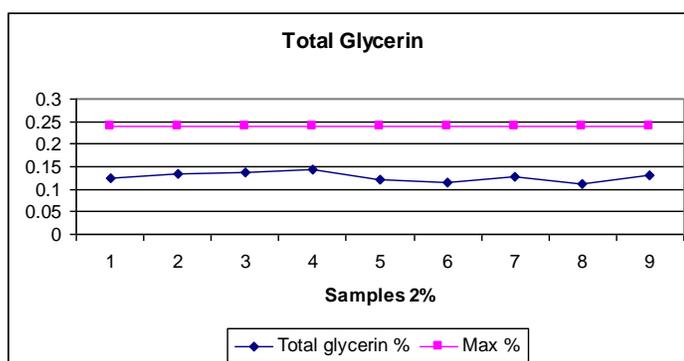
En la tabla 3.11 se pueden ver los datos de las variables utilizadas, así como la cantidad de 2% silicato de magnesio agregado a cada una de 9 muestras tomadas aleatoriamente. El resultado en la gráfica 3.13 y 3.14 nos indica que la cantidad de glicerina cumple la norma quedando por debajo, por lo tanto es adecuada esta purificación.

Tabla 3.11 Datos de purificación con Silicato de Magnesio al 2%

Muestras de biodiesel de aceite reciclado purificado con silicato de magnesio sintético al 2%						
Muestras	t	T	Alcohol	Glicerol extraído (ml)	Peso sin glicerina (g)	Silicato de magnesio al 2% en peso (g)
1	1 hr	65°C	100%	0.7	3.75	0.0754
4	1 hr	65 °C	100%	0.8	3.43	0.0686
7	1 hr	65 °C	100%	0.7	3.92	0.0754
10	1 hr	65 °C	100%	0.8	3.81	0.0762
13	1 hr	65 °C	100%	0.7	3.37	0.0674
16	1 hr	65 °C	100%	1	3.51	0.0702
19	1 hr	65 °C	100%	0.6	3.44	0.0688
22	1 hr	65 °C	100%	0.6	3.24	0.0648
25	1 hr	65 °C	100%	0.5	3.75	0.075



Grafica 3.13 Cromatografía, purificación al 2 % de Silicato de Magnesio



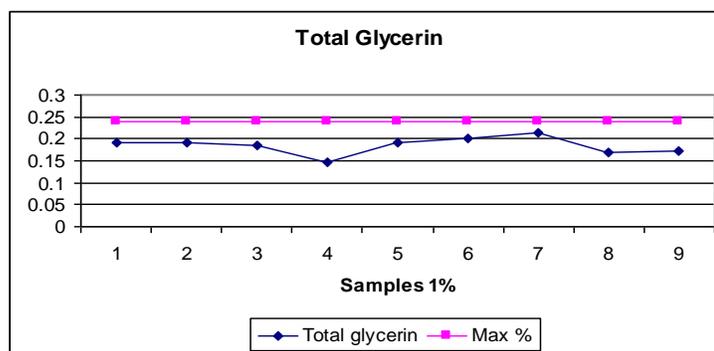
Grafica 3.14 Biodiesel purificado al 2% de Silicato de Mg.

En la tabla 3.12 se puede apreciar los datos de las muestras utilizadas, así como la cantidad de 1% silicato de magnesio agregado a cada una de muestras. La grafica 3.15 nos indica que la cantidad de glicerina cumple al límite la norma quedando por debajo, por lo tanto esta purificación también es adecuada.

Tabla 3.12 Datos de purificación con SoMg al 1%

Muestras de aceite de biodiesel reciclado purificado con silicato de magnesio sintético al 1%						
Muestras	t	T	Alcohol	Glicerol extraído (ml)	Peso sin glicerina (g)	Silicato de magnesio al 1% en peso(g)
2	1 hr	65 °C	100%	0.75	3.72	0.0374
5	1 hr	65 °C	100%	0.7	4.1	0.041
7	1 hr	65 °C	100%	0.5	4.2	0.042
13	1 hr	65 °C	100%	0.7	4.11	0.0411

15	1 hr	65 °C	100%	0.75	4.16	0.0416
17	1 hr	65 °C	100%	0.9	4.3	0.043
19	1 hr	65 °C	100%	0.65	3.96	0.0396
23	1 hr	65 °C	100%	0.8	4.1	0.041
26	1 hr	65 °C	100%	0.75	4.18	0.0418



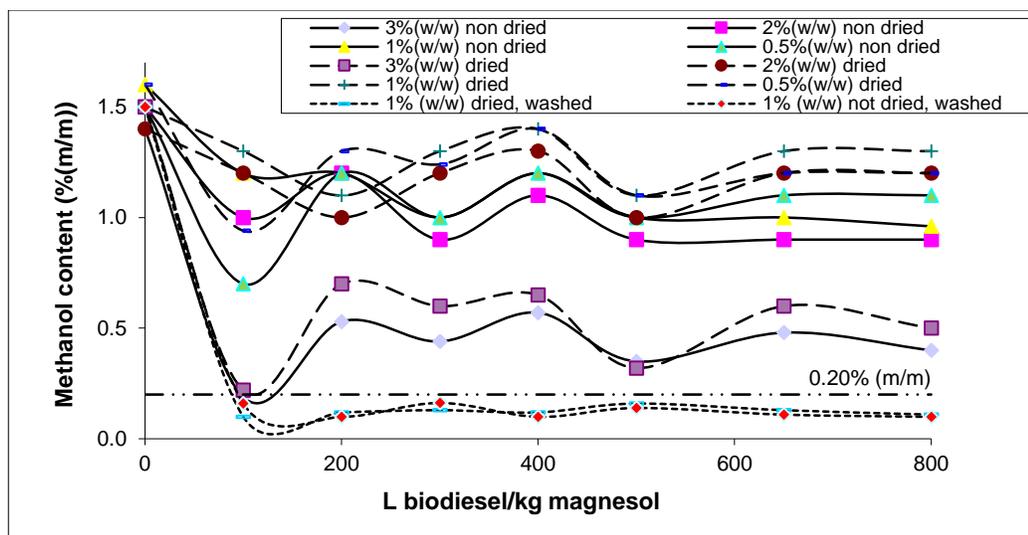
Grafica 3.15 Biodiesel purificado al 1% de Silicato de Mg

El Magnesol no tiene un efecto significativo en los glicéridos y en la OSI, a diferencia de otros métodos secos como son la arcilla bentonita o el intercambio iónico, el efecto sobre el contenido de metanol es menos relevante; la eliminación del metanol podría ser debido a las pérdidas por evaporación a temperaturas superiores a 65 °C y no al Magnesol. Es interesante observar que el Magnesol seco tiene un efecto ligeramente mejor al que no ha sido secado para la eliminación de metanol excedente, la razón es que absorbe más. Ninguno de los experimentos disminuyó el contenido de metanol por debajo del límite máximo de la norma ASTM D6751, pero los mejores resultados se alcanzan con la concentración máxima de Magnesol y con las combinaciones de lavados a 65 °C, como se muestra en la gráfica 3.16³

No hay diferencias significativas entre el uso de Magnesol seco o no seco en la eliminación de glicerol libre y jabón de los dos tipos de biodiesel. Con la excepción de los experimentos con 0,5% (w / w) de concentración Magnesol, todos los experimentos eliminan en forma satisfactoria el contenido de glicerol en 10 minutos de reacción. Lo mismo sucede en la eliminación de jabón. La reducción en los valores de jabón es menor que el alcanzado por otros medios de purificación seca (resinas de intercambio iónico, bentonita y gel de sílice).

³ Las gráficas con leyendas en ingles además de la referenciada, se elaboraron para artículo científico publicado.

También parece tener un efecto pequeño en el valor ácido. Estos resultados se pueden observar en la Tabla 3.13.



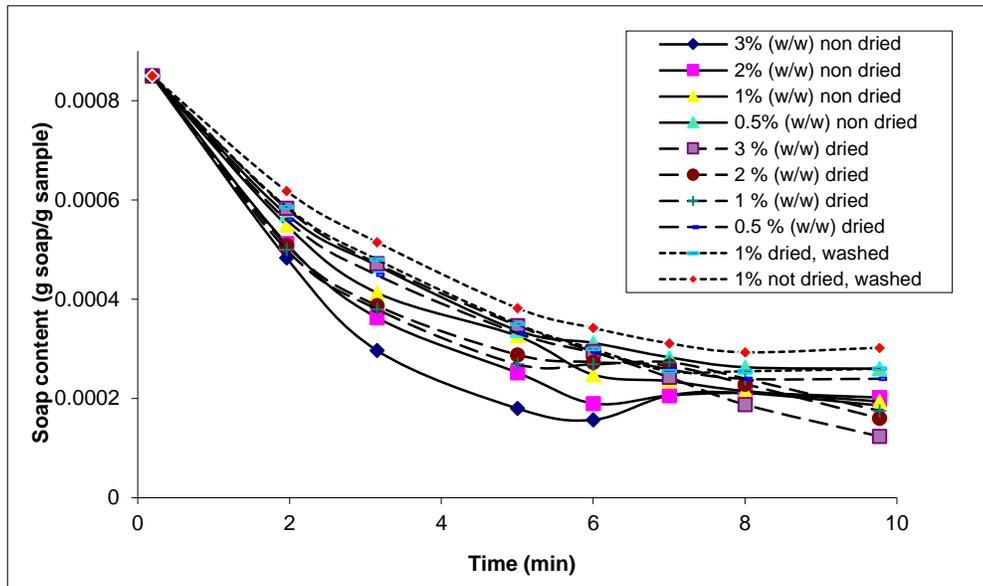
Grafica 3.16 Evolución del Contenido de Metanol vs (L) de Biodiesel(kg) de resina.

Tabla 3.13. Caracterización de combustible (magnesol) ASTM D6751

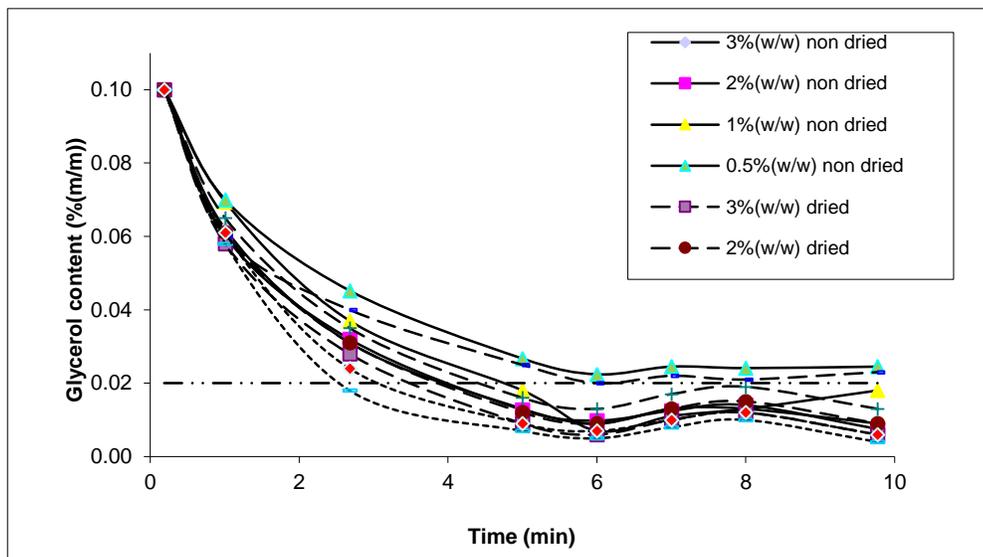
Descripción de la prueba	Biodiesel 1	Biodiesel 2	ASTM D6751 Max. Biodiesel
Contenido de Metanol (% (m/m))	0.9	1.1	0.2
Contenido de Agua (mg/kg)	950	920	500
Contenido de Glicerina libre (% (m/m))	0.09	0.09	0.02
Contenido de Monoglicéridos (% (m/m))	0.51	0.5	0.8
Contenido de Diglicéridos % (m/m))	0.2	0.21	0.2
Contenido de Triglicéridos (% (m/m))	0.37	0.2	0.2
Índice de acidez (mg KOH/g de muestra)	0.19	0.23	0.5
Contenido de Jabón (g jabón/g de muestra)	0.00032	0.00029	-
OSI (h)	2	2.5	15

Los resultados como anteriormente muestran que puede llevar los niveles de glicerol por debajo de lo exigido por la norma ASTM D6751 y puede producir reducciones grandes en el contenido de jabón, pero no tienen éxito en la eliminación de metanol suficiente para satisfacer la norma, la gráfica 3.17 y la gráfica 3.18 muestran el comportamiento, la evolución del jabón y el contenido de glicerol del trabajo del Magnesol. Por lo menos el 1% (w/w) es necesario con un tiempo de contacto de 10 minutos, pero parece que hay poca ventaja en pre-secar el material o de la operación por encima de la temperatura ambiente. El contenido

ligeramente mayor en algunas muestra de glicerol se debe a que las pruebas incluyeron menos de 0.5% (w/w) de Magnesol.



Grafica 3.17 Evolución del contenido de jabón en función del tiempo en la purificación de biodiesel con Magnesol en temperatura ambiente.



Grafica 3.18 Evolución del contenido del Glicerol en función del tiempo en la purificación biodiesel con Magnesol en temperatura ambiente.

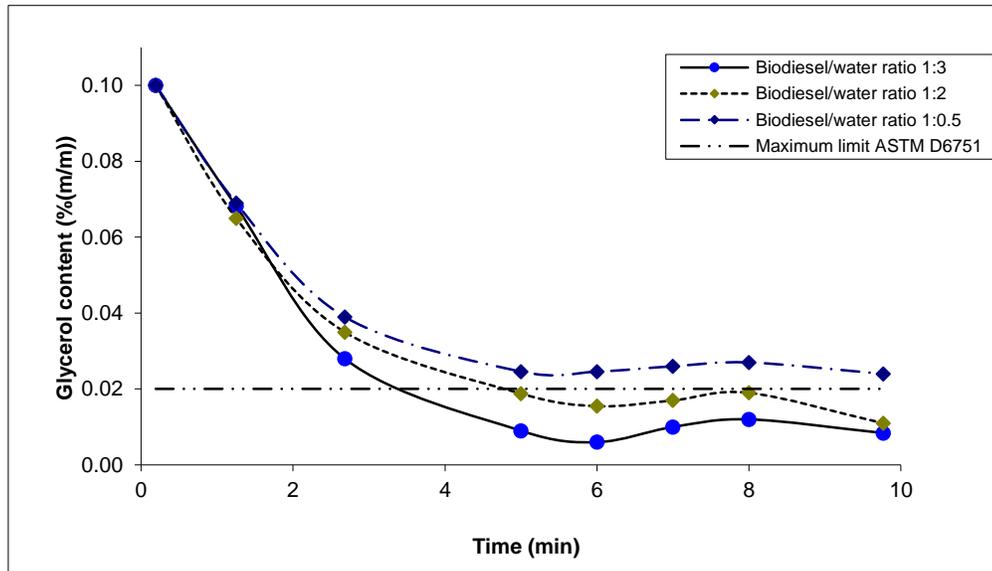
El lavado con agua es el único proceso que ha reducido los niveles de metanol y glicerol libre hasta las exigidas por la norma ASTM D6751. Al igual que con el Magnesol, tiene efecto

parecidos sobre los diferentes glicéridos. La Tabla 3.14 muestra la caracterización del combustible lavado con agua.

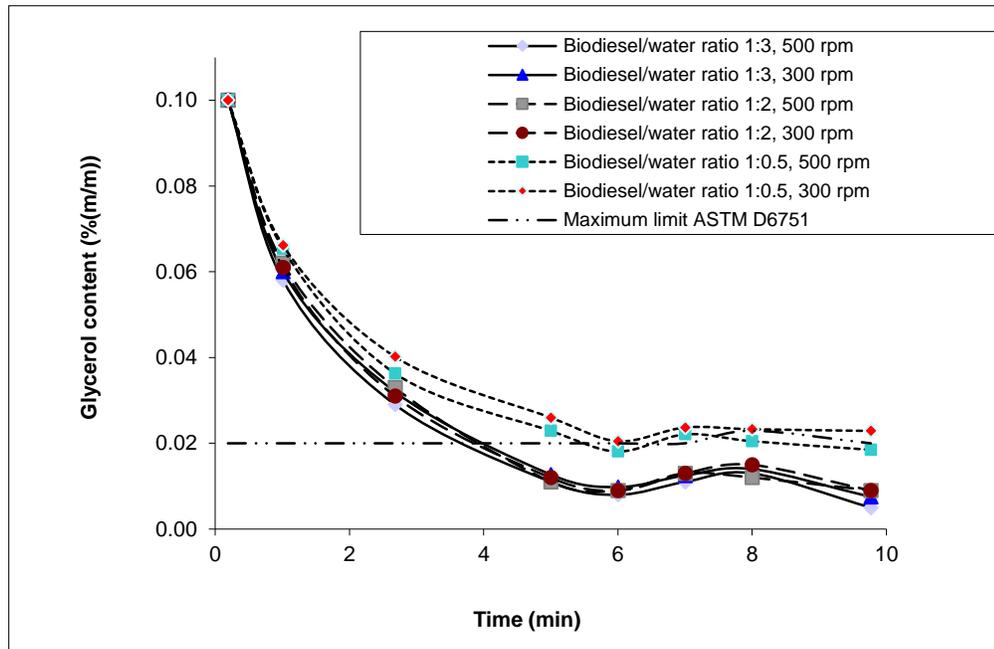
Tabla. 3.14 Caracterización de muestras lavadas con agua de grifo

Descripción de muestras	Biodiesel 1	biodiesel 2	ASTM D6751 Max. Biodiesel
Contenido de Metanol (% (m/m))	0.05	0.08	0.2
Contenido de agua (mg/kg)	1000	1000	500
Contenido de glicerina libre (% (m/m))	0.01	0.01	0.02
Contenido de Monoglicéridos (% (m/m))	0.45	0.65	0.8
Contenido de Diglicéridos (% (m/m))	0.17	0.2	0.2
Contenido de Triglicéridos (% (m/m))	0.3	0.5	0.2
Índice de acidez (mg KOH/g de muestra)	0.2	0.25	0.5
Contenido de Jabón (g jabón /g de muestra)	0.00012	0.0003	-
OSI (h)	1.2	2.5	15

La eliminación de metanol se ve afectada por la temperatura, debido probablemente a la solubilidad reducida del metanol en agua, pero es suficiente para cumplir con la norma ASTM D6751, no hay gran beneficio en el uso del agua des ionizada y la agitación cada vez mayor también tuvo poco efecto. La eliminación del jabón fue influenciado en cierta medida por el grado de agitación. En la eficiencia general de eliminación de jabón estaba significativamente mejor que con el Magnesol. En la mayoría de los casos, la eliminación de glicerol por lavado con agua se completa en 10 minutos en todos los experimentos con la excepción del agua a una proporción de 1:0.5 que ni dando más tiempo logra el límite máximo de la norma ASTM D6751 y se puede observar en la gráfica 3.19 y la 3.20. Los resultados muestran que la temperatura no tiene una influencia importante sobre la eliminación de glicerol lavado con agua. Algo similar ocurre con la velocidad de agitación biodiesel/agua. Así, las mejores condiciones generales para el agua de lavado son las condiciones más económicas: temperatura ambiente, agua de la ciudad, 300 rpm y la relación biodiesel/agua de 1:2.



Grafica 3.19 Evolución del contenido de glicerol en función del tiempo en la purificación de biodiesel, lavado con agua del grifo a temperatura ambiente y 500 rpm.



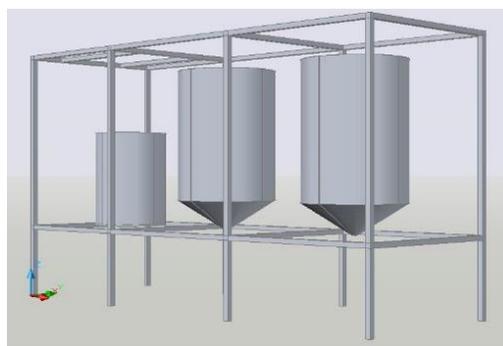
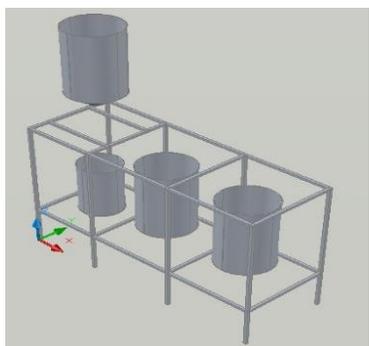
Grafica 3.20 Evolución del contenido de glicerol en función del tiempo en la purificación de biodiesel por agua des ionizada lavando a temperatura ambiente.

Los dos métodos de purificación pueden quitar glicerol y tienen un éxito razonable en la eliminación de jabones, sólo el lavado con agua tiene un efecto real en el metanol y ninguno tiene ningún efecto significativo sobre glicéridos, AV o OSI. El proceso de lavado en seco con Magnesol tiene un menor efecto sobre el contenido de agua disuelta. La solubilidad de agua en equilibrio en el biodiesel a 20-22 °C es de alrededor de 1,500 mg / kg. Este valor está cerca de la cantidad de agua constante obtenida para el biodiesel no tratado (1000 mg / kg). De esta manera, es posible que el contenido de agua en el biodiesel lavado con agua permanece constante debido al tiempo de contacto en el proceso y la proximidad de la concentración de equilibrio (relacionado al error experimental en el método de Karl-Fischer utilizado). La transferencia de materia se retarda por estos factores. En general, la ganancia no aumenta a temperaturas elevadas o una potente agitación en la purificación, a temperaturas del orden de 65 °C, es decir, directamente en la producción, no parece haber ninguna desventaja significativa, excepto tal vez con los lavados con agua. No se encontraron diferencias puntuales en la eficacia del tratamiento entre las materias primas.

La carga, caudales, etc. Que recomienda la literatura se han encontrado en niveles de glicerol por debajo de Norma ASTM D6751. Por lo tanto con menos de las concentraciones recomendadas se pueden obtener resultados satisfactorios de acuerdo a norma.

3.4 Planta piloto de Biodiesel

Aunado al trabajo experimental, se trabajó en un proyecto paralelo que consistió en el diseño, construcción y operación de una planta de biodiesel de mediana capacidad figuras 3.2 y 3.3, que pudiera procesar hasta 12,000 lt. de combustible a la semana y que pudiera utilizar cualquier tipo de aceite vegetal o grasa animal; El tipo de procesamiento sería por lotes y contaría con la innovación de tener dos tipos de purificación, húmeda y seca.



Figuras 3.2 y 3.3 Diseños en 3D de la planta de biodiesel

3.4.1 Materiales y métodos

Para la construcción de la Planta de Biodiesel se utilizó una estructura metálica que es la que sostiene los tambos de acero inoxidable, los moto reductores de velocidad y las bombas de agua, se utilizó material PTR de 1 ½ pulgada y se tomaron las medidas necesarias, posteriormente se envió el material como el plano de construcción al taller de herrería del IER donde se soldó, perforo y pinto adecuadamente, posteriormente fue llevada a la terraza del laboratorio de hidrogeno donde se ensambló y atornilló ver figura 3.4.

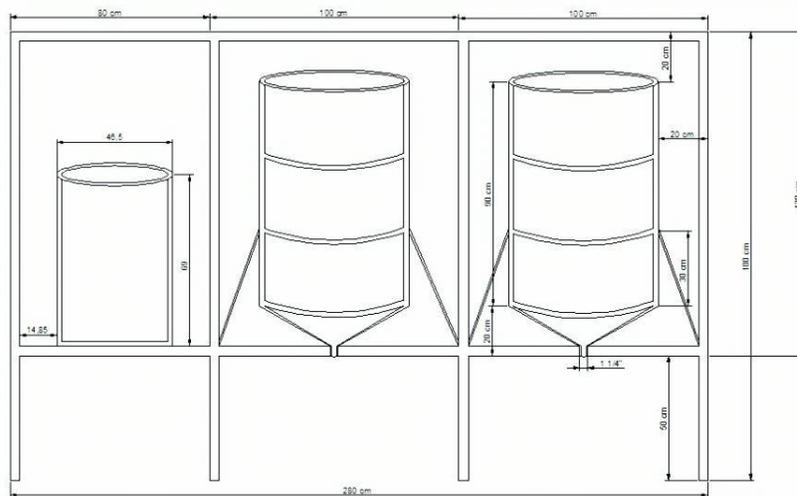


Figura 3.4 Plano de construcción

Los tambos de acero inoxidable utilizados fueron llevados al taller de herrería y se les hicieron algunas modificaciones para poder instalar regaderas, niveles de líquido, soportes para agitadores, entradas y salidas de líquido, resistencias para calentar líquidos y tapas de revisión, una vez terminado lo anterior se llevaron a donde se encontraba la estructura metálica y se montaron en ella figura 3.5 y 3.6.



Figura 3.5 y 3.6 Instalación de regaderas, termómetros y niveles

Se le realizaron perforaciones a la estructura metálica de diferentes medidas para colocar bombas de agua, moto reductores de velocidad y registros eléctricos, una vez terminadas las perforaciones, se montó todo lo antes ya mencionado figura 3.7.



Figura 3.7 Instalación de bombas, moto reductores y registros

Se adquirieron las llaves de paso metálicas e hidráulicas de PVC, así como tubería hidráulica de PVC y posteriormente se construyó la tubería adecuada para que la planta piloto funcionara adecuadamente y de dos formas diferentes para poder hacer biodiesel por medio de dos métodos diferentes. Ver fig. 3.8.



Figura 3.8 Instalación de tubería y llaves de paso de PVC

3.4.2 Resultados y discusión

1. Se realizaron la pruebas de funcionamiento con resultados favorables a lo esperado, puesto que la planta funciono tal y como se esperaba. Obteniendo un rendimiento de biodiesel de 85% con respecto a la cantidad de aceite que se introdujo al inicio del ciclo de producción.
2. Se tiene la oportunidad de escalar la producción del laboratorio y hacer experimentos a una escala semi – industrial, en condiciones controladas, podrá ser utilizada también como medio de estudio o didáctico para estudiantes.
3. Se pueden utilizar los ciclos de purificación en forma individual o combinada.
4. Al término del ciclo de producción se obtendrá un subproducto que será la glicerina, la cual es el 15% del total de producción y tiene un costo de recuperación.

3.4.2.1 Especificaciones operativas de la planta piloto

Capacidad Semanal Máxima	12, 000 litros
Capacidad por lote	180 litros
Insumos	Aceites vegetales o grasas liquidas,
	Oxigenantes : Metanol y/o Etanol
	Catalizadores : Hidróxido de sodio o Hidróxido de potasio
	Purificadores : Agua y Silicato de Magnesio Sintético
Rango de temperaturas de proceso	200 - 1500 C
Dimensiones	3 m de largo, 1m de ancho, 3,60 m de alto
Material de construcción	Acero inoxidable, Hierro y PVC
Tiempo total de proceso (lote)	2 horas
Peso Bruto	330 kg
Peso cargada	1050 kg
Alimentación eléctrica	220 / 110 volts

3.4.2.2 Costo de un litro de biodiesel elaborado en la planta piloto

El costo del aceite vegetal reciclado en centros comerciales (Aurrera, Comercial Mexicana, Chedraui etc.) y en parques de diversiones es de \$1.00 x litro, y la cantidad es de hasta 200lts semanales cada uno, tomando este dato como referencia y considerando que los demás insumos se compran por tonelada y a granel tenemos la siguiente cotización:.

Tabla 3.15 Costo del litro de biodiesel

Costo Operativo	Cantidad	Costo \$ (MX)	% Utilizado en 1 Lt.	Total (\$/L biodiesel)
Metanol (MeOH),	0.20 Lt.	\$4500/ton (1265.82lts.) \$3.55/lit	20	0.71
NaOH	0.005 Kg.	\$5500/ton \$5.5/kg	5	0.028
Energía (kW/h)	1.07 kW/h	1.20 kW/h	106	1.280
Agua	3 Lt.	\$1.60/m ³	300	0.005
Aceite Lt.	1 Lt.	Reciclado \$1 Nuevo \$11	100	1 11
Silicato de Magnesio	0.01	\$30/kg	1	0.3
Mano de Obra	100lt/hr.	\$97.85/Dia (\$12.23/hr.)	100	0.12
Total. Costo Operativo \$/ Biodiesel		Reciclado		3.14
		Nuevo		13.14
B100 (1hr, 60°C, 100%)		Reciclado		3.14
		Nuevo		13.14
B100 (2hr, 90°C, 200%)		Reciclado		5.46
		Nuevo		15.46
Silicato de Magnesio (1 %)		Reciclado		3.43
		Nuevo		13.43
Silicato de Magnesio (3 %)		Reciclado		4.03
		Nuevo		14.03
Lote de 180 lt. (H₂O)		Reciclado		565.2
		Nuevo		2365.20
Lote de 180 lt. (Sil. De Mg.)		Reciclado		617.4
		Nuevo		2417.40

3.5 Bioqueroseno de biodiesel

El proceso de transesterificación del aceite vegetal reciclado, se realiza siguiendo los tiempos y materiales del apéndice 1 solo con la diferencia que todo el proceso se realiza dentro de rotavapor anteriormente mencionado en el capítulo dos, se recupera parte del exceso de metanol gracias a este sistema presurizado, la glicerina se retira directamente del matraz con un pipeta por la parte central del evaporador y el purificado se realiza con silicato de magnesio sintético. Tras este proceso (de 500 ml de aceite) se obtuvieron 400 ml de biodiesel de aceite vegetal reciclado aproximadamente, cuya densidad es 0.89 g/l. por tanto:

$$400 \text{ ml} \times 0.9 \text{ g/ml} = 360 \text{ g de Biodiesel de aceite vegetal reciclado (FAME)}$$

A continuación, el biodiesel se destila a 2 torr mediante la bomba de vacío acopada al equipo. El intervalo de ebullición considerado ha sido 47 - 105 °C.

Se refrigera el condensador a 10°C para una rápida condensación con el recirculador acoplado. Una vez realizada la destilación se obtienen una fracción ligera y otra fracción pesada. La fracción ligera sería a lo que llamaríamos bioqueroseno, del cual se obtienen 337. ml. Su densidad es 0.86 g/ ml. por lo tanto:

$337 \text{ ml} \times 0.86 \text{ g/ml} = 289.8\text{g}$ de fracción ligera que es un 80.5% en masa sobre el biodiesel de partida.

La fracción pesada, es decir, el residuo que queda sin destilar tiene una masa de 46.8 g, es decir, un 13% en masa sobre el biodiesel de partida. Esto indica que las pérdidas en el proceso de destilación ascienden a 23.3 g, un 6.5% en masa sobre el biodiesel de partida, en las imagen 3.9 y 3.10 se puede apreciar el proceso de destilación en el rotavapor.



Figuras 3.9 y 3.10 Rotavapor Buchi R -215 donde se obtuvo el bioqueroseno

3.5.1 Materiales y métodos

Se obtuvieron cinco muestra de bioqueroseno en la condiciones planteadas, posteriormente se creó una matriz para dar seguimiento a los diferentes tipos de experimentos para su consecuente caracterización, de las cinco muestras, se caracterizaron siete variables tomadas de la norma ASTM 1655 por considerarse las más importante y porque se tiene el equipo para hacerlo, se tomó el promedio del análisis de las 5 muestras para mayor exactitud Las características que se analizaron son las siguientes en orden de importancia:

Poder calorífico, punto de infamación, corrosión al cobre, punto de cristalización, densidad, viscosidad, y acides. Se toman como base en la tabla 3.16 el destilado ligero (bioqueroseno) figura 3.11 y el fondo de destilación (biodiesel) figura 3.12, se consideran para hacer las primeras caracterizaciones y de ahí tener la comparativa con las mezclas siguientes.



Figura 3.11 Apariencia del bioqueroseno.
(más claro que el biodiesel)



Figura 3.12 Fondo de destilación
(Biodiesel concentrado)

Tabla 3.16 Matriz de ensayos

Combustible/ Proporción medida	Poder Calorífico (PCI en MJ/kg)	Punto de Inflamación (en °C)	Corrosión al Cobre (Clase de Color)	Punto de Cristalización (en °C)	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (mm ² /seg)	Acidez (mg KOH/g)
Fondo de Destilación (Biodiesel)	SI	SI	SI	NO	SI	SI	SI
Destilado Ligero (Bioqueroseno)	SI	SI	NO	SI	SI	SI	SI
Queroseno c/aditivos	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
Queroseno s/aditivos	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
B 10 + queroseno con aditivo	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
B 20 + queroseno con aditivo	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
B 30 + queroseno con aditivo	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
B 10 + queroseno sin aditivo	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
B 20 + queroseno sin aditivo	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
B 30 + queroseno sin aditivo	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI

3.5.1.1 Rendimiento

Para este paso se utiliza el proceso de transesterificación dentro del rotavapor, utilizando metóxido de sodio como catalizador básico que se disuelve en una cantidad necesaria de metanol para alcanzar una razón molar metanol/aceite de 6:1. Se agrega a la muestra

(muestra a 60°C) por la parte superior del destilador hasta llegar al matraz que se encuentra girando y que se mantendrá así por aproximadamente 60 minutos a unos 150 torr de vacío para mayor efectividad, al final se decanta la glicerina o se extrae por la parte superior del tubo destilador, posteriormente se somete a la evaporación de metanol. Para la purificación, se agrega magnesol al 2%, se agita a 150 RPM y se lleva a 77°C durante 30 minutos. Se deja decantar y se recupera el biodiesel, por último se filtra el a través de un filtro grueso y luego uno fino, los rendimientos para una muestra de aceite de 500 ml son los siguientes:

Tabla 3.17 Rendimientos de aceite y biodiesel

	Aceite (ml)	% en relación al aceite	% en relación al Biodiesel
Aceite Utilizado	500	100	-
Biodiesel obtenido	400	80	100
Destilado ligero	337	67.5	84
Fondo de destilación	54.4	11	13.6
Perdidas	8.6	1.7	2.1

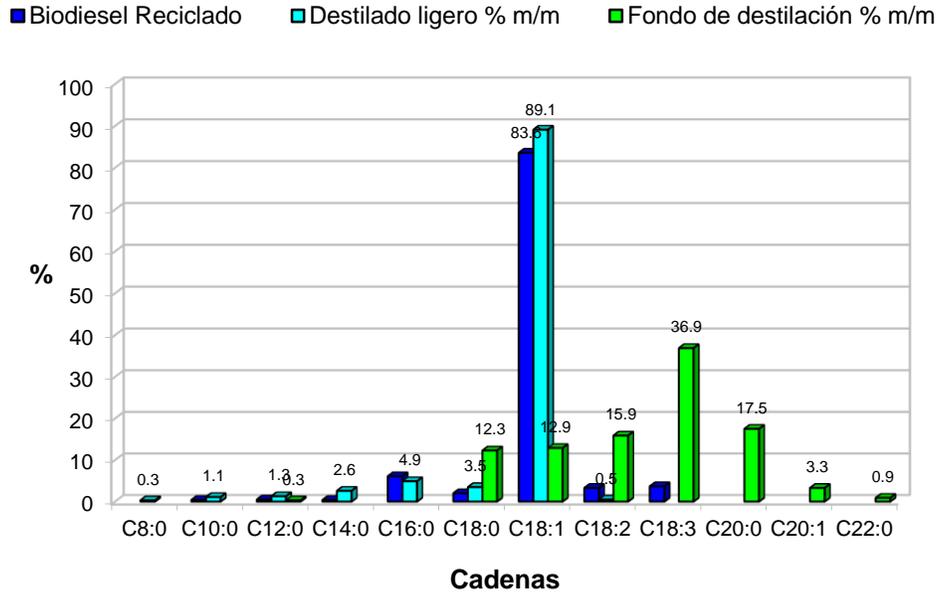
3.5.1.2 Perfil de esteres metílicos

La determinación del porcentaje de esteres metílicos de ácidos grasos presentes en la muestra se determinó mediante cromatografía gaseosa realizada de acuerdo a un procedimiento de calibración interna (heptadecanoato metílico) y espectrometría de masas para corroborar figura 3.12.

Tabla 3.18 Perfil de esteres metílicos de las muestras

Ester Metílico	Biodiesel Reciclado	Destilado ligero % m/m	Fondo de destilación % m/m
C8:0		0.3	
C10:0	0.4	1.1	
C12:0	0.5	1.3	0.3
C14:0	0.4	2.6	
C16:0	6.1	4.9	
C18:0	2.0	3.5	12.3
C18:1	83.6	89.1	12.9
C18:2	3.3	0.5	15.9
C18:3	3.7		36.9
C20:0			17.5
C20:1			3.3
C22:0			0.9
Total	100	100	100

La diferencia de porcentajes de esteres metílicos entre el destilado ligero y el fondo de destilación es muy clara. El primero cuenta en su mayoría con cadenas inferiores a C18, y el segundo su mayor porcentaje se encuentra sobre las cadenas C18. Esto marca que el destilado fue realizado óptimamente.



Grafica 3.21 Comparación de biodiesel, destilado y fondo de destilación

3.5.1.3 Viscosidad

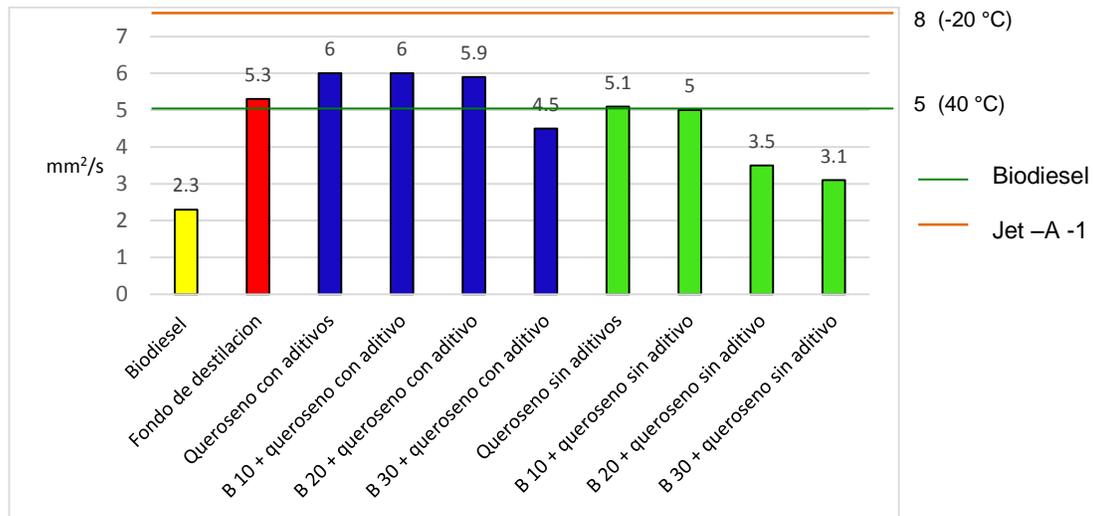
Consiste en medir la velocidad con la que recorre un fluido entre dos puntos de referencia, dentro de un viscosímetro determinado, a una temperatura de -20 °C para el queroseno (40°C para biodiesel) La norma de referencia para este ensayo es la ASTM D445, se utiliza un viscosímetro de Ostwald certificado, figura 3.13.

Se mide el tiempo en el cual recorre esa distancia y a través de la siguiente formula de la norma se convierte en valor de velocidad. Segundos x 0,01445 = mm²/seg.

Los Resultados para Viscosidad para el Biodiesel de aceite reciclado 2.3 mm²/s y el fondo de destilación 5.3 mm²/s. Las normas ASTM D445 estipulan un valor de entre 3,5 y 5 mm²/s. para biodiesel y hasta 8 para querosenos.



Figura 3.13 Viscosímetro Ostwald

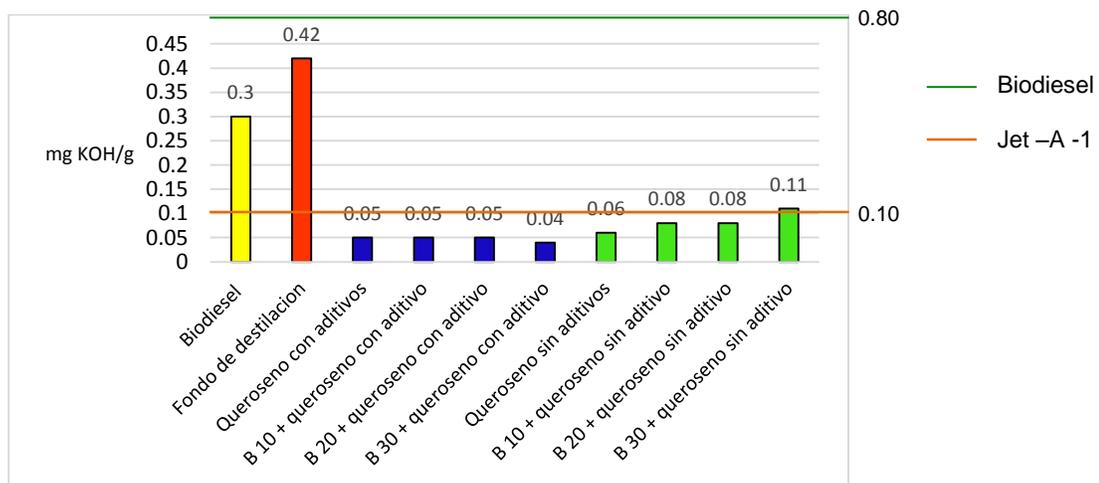


Grafica 3.22 Comparación de viscosidad según norma ASTM D445

3.5.1.4 Índice de Acidez

El Índice de Acidez: “número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 g de biodiesel (FAME), según norma ASTM D 664. La acidez obtenida para el biodiesel de aceite reciclado se obtuvo una acidez de: 0.30 mg KOH/g y para el fondo de destilación se obtuvo una acidez de: 0.42 mg KOH/g

Tal vez por la concentración que se presenta al final del proceso da la alta acidez presentada en el fondo de destilación aun así no supera el máximo de 0.80 mg KOH/g, necesario para cumplir con la norma ASTM D 664 para biodiesel pero si los 0.10 mg KOH/g de la norma ASTM D3242 para combustible Jet –A-1, grafica 3.21.



Grafica 3.23 Acidez del biodiesel y mezclas de bioqueroseno

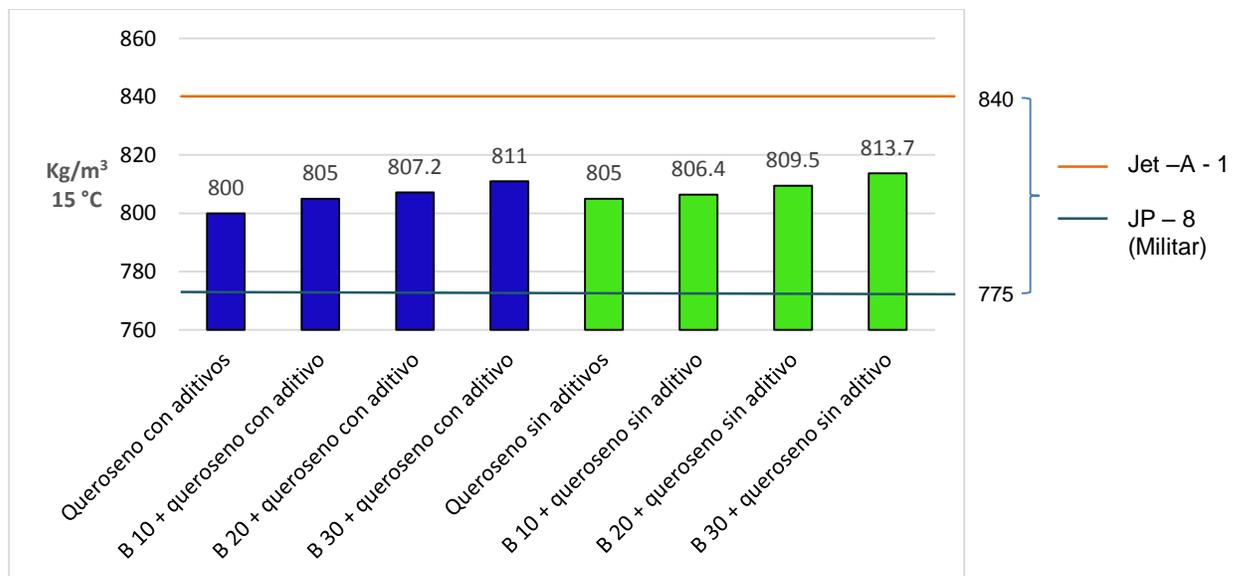
3.5.1.5 Densidad

Es la masa de líquido por unidad de volumen medida a 15 °C con la unidad de medida estándar de kg/m³.

El método es colocar un hidrómetro para combustibles (figura 3.14) en una probeta de preferencia, con el combustible a medir. Cuando el hidrómetro flota estable, se lee la marca del hidrómetro, la norma de referencia es la ASTM D-1298, los resultados expresados en kg/m³ se muestran en la tabla 3.19 y se representan en la gráfica 3.24 comparados con el queroseno militar JP - 8.

Tabla 3.19 Densidad de las mezclas

Combustible	Densidad Kg/m ³ a 15 °C
Bioqueroseno	795
Queroseno con aditivos	800
B 10 + queroseno con aditivo	805
B 20 + queroseno con aditivo	807.2
B 30 + queroseno con aditivo	811
Queroseno sin aditivos	805
B 10 + queroseno sin aditivo	806.4
B 20 + queroseno sin aditivo	809.5
B 30 + queroseno sin aditivo	813.7
Fondo de destilación	885



Grafica 3.24 Valores de densidad de las muestras y comparación con el rango de las normas del JET A-1 Y JPs-8

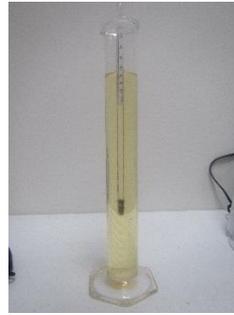
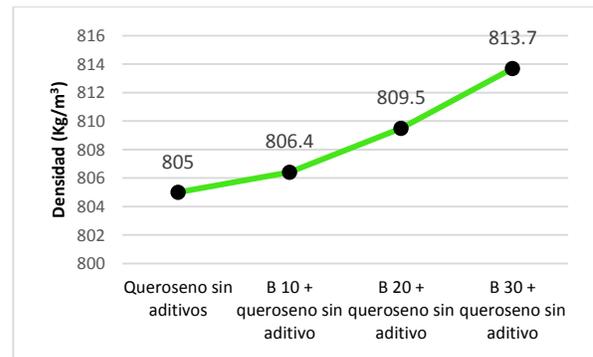
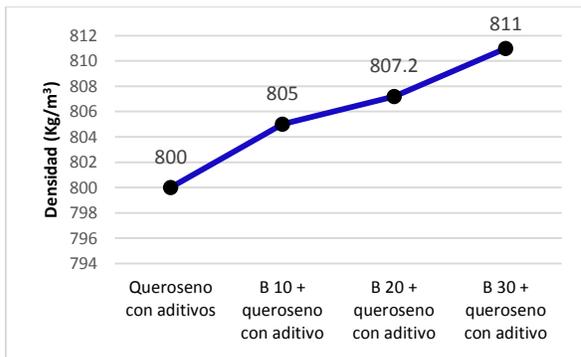


Figura 3.14 Probeta con hidrómetro utilizado

Se aprecia que todas las mezclas alcanzan un valor que se encuentra dentro del rango estipulado por las normas de combustibles tanto de aviación civil como militar.



Gráficos 3.25 Evolución de la densidad de las muestras, con bioqueroseno en querosenos con y sin aditivos

El gráfico nos muestra que el incremento de bioqueroseno hace aumentar la densidad del combustible. Esta característica se observa tanto en las mezclas con queroseno con aditivos, como en las con queroseno sin aditivos.

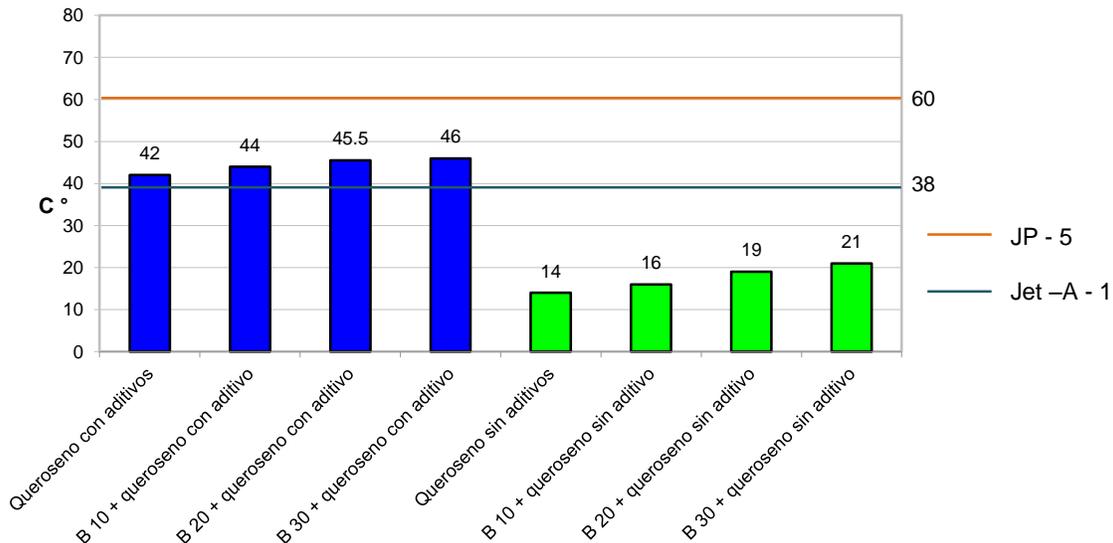
3.5.1.6 Punto de inflamación

Es la menor temperatura a la cual el producto se vaporiza en cantidad suficiente para formar con el aire una mezcla capaz de inflamarse momentáneamente cuando se le acerca una llama. Es una indicación del riesgo al fuego, asociado al combustible. Este parámetro es usado en las regulaciones de seguridad y transporte para clasificar los materiales en inflamables y combustibles, definiéndose a partir de esto las precauciones que deben considerarse durante su distribución y almacenaje, para este caso se utilizaron el Método Abel y la norma de referencia es la ASTM D3828.

Para el método Abel el queroseno se sitúa en la copa del equipo Abel o una similar y se calienta a una velocidad indicada (1°C/min). Se dirige una pequeña llama hacia la copa a intervalos regulares (30 seg.) y el punto de inflamación se toma a la temperatura más baja a la cual, la aplicación de la llama, hace que los vapores que están sobre la muestra se enciendan claramente sobre la copa. Los resultados obtenidos en °C para el punto de inflamación con el método ABEL son los que se ven en el gráfico 3.26 y se hace la comparación con el queroseno militar JP -5 para una comparación puntual.

Tabla 3.20 Punto de inflamación de las mezclas

Combustible	Punto de inflamación °C
Bioqueroseno	
Queroseno con aditivos	42
B 10 + queroseno con aditivo	44
B 20 + queroseno con aditivo	45.5
B 30 + queroseno con aditivo	46
Queroseno sin aditivos	14
B 10 + queroseno sin aditivo	16
B 20 + queroseno sin aditivo	19
B 30 + queroseno sin aditivo	21
Fondo de destilación	91



Grafica 3.26 Punto de inflamación entre las muestras y las normas para JET A, JET A-1, JP-5 y JP-8

El punto de inflamación de la norma para querosenos militares es muy estricto, sin en cambio para el JET A-1 las mezclas con queroseno con aditivos superan el valor necesario, aunque no ocurre lo mismo con las mezclas con queroseno sin aditivos, muy por debajo de la línea de los 38°C.

3.5.1.7 Punto de Cristalización

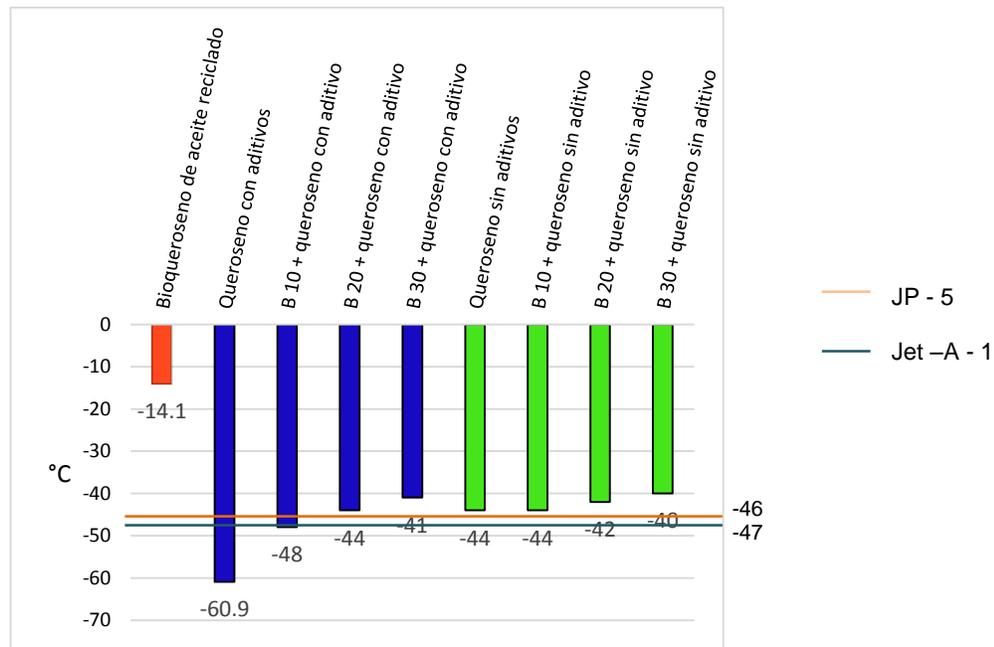
El punto de congelación de un combustible de aviación es la temperatura más baja a la cual el combustible se mantiene libre de los cristales de hidrocarburos sólidos que pueden restringir el flujo de combustible a través de los filtros. La temperatura del combustible en el depósito de las aeronaves que normalmente cae durante el vuelo, depende de la velocidad de la aeronave, la altitud y la duración del vuelo. El punto de congelación del combustible debe ser siempre inferior a la temperatura del depósito mínimo de funcionamiento. Para la determinación del punto de cristalización, se ha utilizado la norma ASTM D 2386

El método consiste en introducir 25 ml de queroseno en el tubo de ensayo (limpio y seco), junto con el tapón de corcho y el agitador: se prepara un baño de nieve carbónica y acetona (-78°C), luego se enfría la muestra. A continuación se agita el combustible hasta observar los primeros cristales de parafina, se anota la temperatura obtenida (T1). Se registra también la temperatura a la cual los cristales de hidrocarburos formados por el enfriamiento de la muestra desaparecen cuando la misma es sometida a calentamiento (T2). El valor del punto de cristalización es el promedio entre T1 y T2 y lo podemos ver en la tabla 3.21.

Tabla 3.21 Punto de inflamación de las mezclas

<i>Mezcla de queroseno</i>	<i>Punto de cristalización</i> $\frac{T_1 + T_2}{2}$
<i>Bioqueroseno</i>	-14.1
<i>Queroseno con aditivos</i>	-60.9
<i>B 10 + queroseno con aditivo</i>	-48
<i>B 20 + queroseno con aditivo</i>	-44
<i>B 30 + queroseno con aditivo</i>	-41
<i>Queroseno sin aditivos</i>	-44
<i>B 10 + queroseno sin aditivo</i>	-44
<i>B 20 + queroseno sin aditivo</i>	-42
<i>B 30 + queroseno sin aditivo</i>	-40

El valor del queroseno con aditivos solo pudo comprobarse hasta la temperatura de -60.9 por cuestiones técnicas, pero no significa que haya cristalizado a tal temperatura. Por la dificultad de observar con claridad la formación de cristales, ocasionada por el inmediato empañamiento del cristal en el momento de la visualización, para esta caracterización en específico solo se realizó una repetitividad de dos por cada muestra y se sacó el promedio, no cinco como en los otros casos, debido a lo complejo del método al manejar temperaturas negativas gráfico 3.27.



Grafica 3.27 Comparación de temperaturas de cristalización de las normas del JP - 5 y Jet - A - 1

Se puede observar en el gráfico 3.27 que los valores de las normas son muy cercanos en este parámetro. Pero de las mezclas solo el B10 con queroseno aditivado, logran cumplir con los valores de los JP-5 y JET A1, con -46 y -47°C respectivamente.

3.5.1.8 Poder Calorífico

El poder calorífico inferior (PC_l) a presión constante corresponde al calor cedido al entorno cuando una unidad de combustible en condiciones de referencia se quema completamente, en estado de régimen permanente, de tal manera que los productos salen también en condiciones de referencia y la totalidad del agua producida por la combustión del hidrógeno está en estado de vapor.

El poder calorífico superior (PCS_v) a volumen constante se define de manera similar, pero ahora considerando que la totalidad del agua producida por la combustión del hidrógeno está como líquida. Es importante destacar que en estas definiciones nada se dice del agua en los productos que, por provenir del aire del combustible, no ha sido formada químicamente por la combustión.

El método consiste en quemar una muestra de combustible en un calorímetro de bomba de oxígeno en condiciones controladas. El valor se calcula a partir de observaciones de temperatura antes, durante y después de la combustión, con la asignación adecuada de las correcciones termoquímicas y de transferencia. La norma de referencia es la ASTM D 240. Se utilizó una bomba calorimétrica de XRY – 1B (Oxygen Bomb Calorimeter) que es un aparato que permite determinar el calor producido por la combustión de sustancias diversas, pero en particular de los combustibles hidrocarbonados, según la norma citada anteriormente figura 3.15. En cada ensayo se utiliza 1 gramo de muestra de queroseno, aplicando una presión de 440 psi en la bomba calorimétrica.



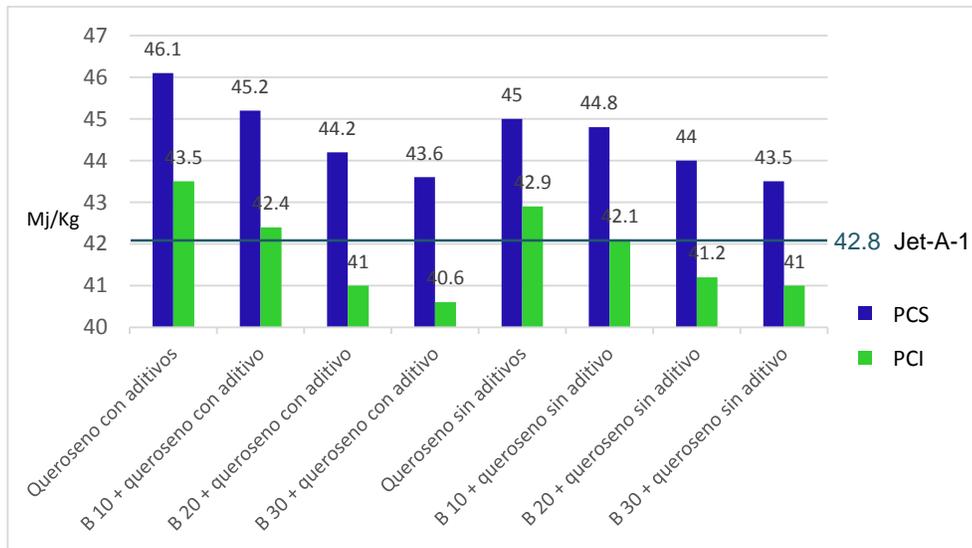
Figura 3.15 Bomba calorimétrica XRY – 1B utilizada

El calorímetro consiste en un envase cerrado y perfectamente aislado con agua, un dispositivo para agitar y un termómetro. Se coloca una fuente de calor en el calorímetro, se agita el agua hasta lograr el equilibrio, y el aumento de temperatura se comprueba con el termómetro, de manera que la cantidad de energía liberada puede calcularse fácilmente, si se conoce la capacidad calorífica del calorímetro. Esta bomba se introduce en el calorímetro y la reacción se provoca por ignición, con ayuda de una chispa eléctrica. Los calorímetros suelen incluir su equivalente, para facilitar cálculos. El equivalente en agua del calorímetro es la masa de agua que se comportaría igual que el calorímetro y que perdería igual calor en las

mismas circunstancias, de esta forma, sólo hay que sumar al agua la cantidad de equivalentes. El poder calorífico inferior es el que interesa para comparar con la norma ASTM D 240 que indica 42.8 Mj/Kg como se puede apreciar en la tabla 3.22 y en grafico 3.28.

Tabla 3.22 Poder calorífico de las mezclas

Muestra	PCS (Mj/Kg)	PCI (Mj/Kg)
Bioqueroseno	36.0	34.2
Queroseno con aditivos	46.1	43.5
B 10 + queroseno con aditivo	45.2	42.4
B 20 + queroseno con aditivo	44.2	41.0
B 30 + queroseno con aditivo	43.6	40.6
Queroseno sin aditivos	45.0	42.9
B 10 + queroseno sin aditivo	44.8	42.1
B 20 + queroseno sin aditivo	44.0	41.2
B 30 + queroseno sin aditivo	43.5	41.0



Grafica 3.28 Comparación de PCS y PCI según norma ASTM D 240

3.5.1.9 Corrosión al cobre

No se debe corroer los materiales con los que está en contacto el combustible durante su distribución y uso. Para ello, los fabricantes de motores y equipos involucrados en el sistema de combustible, controlan muy estrictamente la compatibilidad del combustible jet, antes de aprobar los materiales usados con este fin. El combustible jet contiene compuestos potencialmente corrosivos, como mercaptanos y ácidos orgánicos, aunque limitados por las especificaciones.

La forma de realizar esta prueba es que una tira de cobre pulida se sumerge en una determinada cantidad de muestra, dentro de un recipiente cerrado, es calentada a una temperatura y durante un tiempo determinado dependiendo de las características del material a ser analizado. Luego de ese período de tiempo se saca la tira y después de ser lavada es comparada de acuerdo al color con los estándares de corrosión a la tira de cobre de la ASTM D 130 figura 3.16. Los resultados de la totalidad las muestras realizadas en este ensayo los podemos ver en forma de lista en la tabla 3.23.



Figura 3.16 Tira de cobre y tablilla con el rango de clases de corrosión de tiras cobre

Tabla 3.23 Clasificación de las mezclas

Muestra	ASTM D130
Bioqueroseno	1a
Queroseno con aditivos	1a
B 10 + queroseno con aditivo	1a
B 20 + queroseno con aditivo	1a
B 30 + queroseno con aditivo	1a
Queroseno sin aditivos	1a
B 10 + queroseno sin aditivo	1a
B 20 + queroseno sin aditivo	1a
B 30 + queroseno sin aditivo	1a

3.5.2 Resultados y discusión

Como se aprecia en cada una de las caracterizaciones, algunas mezclas no alcanzan los parámetros de referencia según norma (se comenta brevemente en cada gráfico al respecto), se enumeran a continuación de forma rápida cada uno de los casos.

- En cuanto a los ésteres metílicos, hay un claro comportamiento de cadenas de carbono, los análisis muestran claramente que al destilar biodiesel las cadenas

resultantes son menores a C18, mientras que el biodiesel concentrado (fondo de destilación) están por encima de C18, estos cambios le dan al bioqueroseno ligereza y reduce el riesgo formación de parafinas solidas en cambios bruscos de temperatura y puede ser usado en mezclas de combustible de aviación.

- La viscosidad para el caso de todas las muestras de mezclas con o sin aditivo, están por debajo del máximo permitido de $8 \text{ mm}^2/\text{s}$, esto por supuesto es posible a lo flexible de la norma ASTM D445 aplicable tanto para biodiesel como para queroseno y se alcanza gracias al buen destilado que hace más ligero al combustible.
- En el caso de la acidez, que es un parámetro muy importante para la aceptación de la utilización de combustibles de aviación, se observó que en casi todas la mezclas de bioqueroseno – queroseno con o sin aditivos, están por debajo del límite máximo de la norma ASTM D3242 de 0.10 mg KOH/g , solo la mezcla con un 30% de bioqueroseno y 70% de queroseno sin aditivos quedo fuera con 0.11 mg KOH/g , se observó que conforme aumenta el porcentaje de bioqueroseno en la mezcla aumenta la acidez y por lo tanto la posibilidad de quedar fuera de norma.
- Para la densidad, se observó que todas las mezclas con o sin aditivos están dentro del rango de combustible Jet-A-1 y el combustible de aviación militar JP-8 que se ocupó para referenciar, igualmente se observó que conforme aumenta el porcentaje de bioqueroseno en la mezcla de la muestra aumenta la posibilidad de llegar al límite de la norma.
- El punto de inflamación, una característica crítica para el almacenaje, transportación y operación del combustible de aviación; se observó que solo las mezclas de biodiesel con queroseno aditivado son capaces de estar dentro de norma, las mezclas con solo queroseno no funcionan en este caso.
- El punto de cristalizaciones es otra de las características extremadamente críticas y definitorias para utilizar un nuevo combustible de aviación, la caracterización hecha nos dice que solamente las mezcla de 10% bioqueroseno y 90% de queroseno aditivado para cumplir con la norma ASTM D 2386, de lo contrario el combustible no sería adecuado para su utilización.

- El poder calorífico nos indica el poder energético del combustible y va directamente relacionado al rendimiento, ya que si no alcanza el parámetro de 42.8 Mj/Kg, lo estipulado por la norma ASTM D240, el consumo de combustible aumentaría en la aeronave al tratar de compensar la potencia; la caracterización realizada al igual que el punto de cristalización nos indica que las mezcla deberán contener solo 10% bioqueroseno y 90% de queroseno aditivado para poder cumplir con la norma.
- Para el caso de corrosión al cobre todas la mezclas analizadas tanto con queroseno aditivado como sin aditivar están dentro de la norma, la tira de cobre no mostro grandes cambios en su color ni oxidación y se ubicó dentro del parámetro de referencia 1a, por lo tanto la destilación realizada al biodiesel reciclado se considera exitosa y el bioqueroseno no contiene elementos corrosivos o residuos de NaOH

Es esencial la utilización de porcentajes de bioquerosenos del orden de entre el 10 y el 20% a lo máximo, para poder permanecer dentro de los rangos de las normas ASTM para querosenos de aviación como el más utilizado en la aviación civil el Jet-A-1, incluso algunos de los militares como el JP-5 y JP-8 necesitarían una mezcla menor, como se muestra en algunas de las caracterizaciones donde se citaron.

Conclusiones Finales Y Recomendaciones

4. CONCLUSIONES

Se comprobó que la elaboración de biodiesel es un proceso que se puede mecanizar siempre y cuando se alcance el procedimiento adecuado después de haber experimentado varias veces. El biodiesel obtenido de los aceites refinados utilizados (maíz, girasol y soya) es un combustible de buena calidad, pues cumple los parámetros principales de: agua y sedimentos, residuos de carbón, porcentaje de metanol y glicerina total libre, por los resultados obtenidos al analizarlo; mientras que los aceites reciclados con los que se trabajó (aurrera) se obtuvieron resultados similares sin necesidad de tratar el aceite previamente (esterificación), solo se observó un ligero aumento en la cantidad de agua contenida y de pequeños sedimentos, pero estos se pueden eliminar al purificar biodiesel

Utilizando la combinación encontrada más adecuada en este trabajo (60°C, 1 hr, 100 % de metanol y 1% de Silicato de magnesio como purificador, se logró un ahorro por cada lote de biodiesel de 180 litros de:

- Energía 192.60kw/hr (\$131.12)
- Agua, 3 litros o 300% (\$2.71, el beneficio aquí es ambiental)
- Alcohol, 20% (\$127.80)
- Tiempo, se ahorra entre 30 a 60 minutos de tiempo en el equipo y la mano de obra (tiempo suficiente para comenzar otro lote de producción y ahorrara \$12.23)
- Costo de mantenimiento menor por utilización de equipo (-50%)

4.1 Silicato de magnesio

Utilizando silicato de magnesio como purificador se obtuvieron los siguientes beneficios:

- ✓ El 3% de silicato de magnesio sintético es lo más efectivo al eliminar impurezas, aunque aplicándolo bien el 1% lograr obtener un buen biodiésel limpio.
- ✓ El proceso de Magnesol ha tenido un buen efecto sobre el contenido de metanol de las muestras, pero ninguno de los experimentos cumplió en su totalidad con el límite de la norma ASTM D6751.
- ✓ Por lo menos el 2% (w/w) es necesario con un tiempo de contacto de 10 minutos para disminuir el contenido de glicerol y jabón.

- ✓ Se observó una mejora cuando se pre-seco el Magnesol o se operó a una temperatura mayor de 65°C.
- ✓ Solo se logró cumplir con la norma cuando se combinaron ambos procesos (lavado con agua y Magnesol). Ninguno de los procesos tiene un efecto significativo en el índice de acidez, el OSI, glicéridos o contenido de agua.
- ✓ Debido al tamaño de partícula en la sedimentación, tan pequeño tanto de la glicerina como del silicato (ambas menores a 20 μm) la sedimentación es libre y se completa en un tiempo aproximado de 20 min para un lote completo de 180 lt.
- ✓ El costo por litro de biodiésel es rentable siempre y cuando el insumo principal (el aceite tenga un costo bajo (ideal \$1 como en este trabajo), la utilización de silicato de magnesio conviene pues solo agrega un 10% aproximadamente del costo total, pero evita consumir agua.)
- ✓ Las principales ventajas comprobadas del silicato de magnesio sintético
 - Sedimentación rápida (ahorro de tiempo)
 - Reutilizable (hasta tres veces)
 - Biodegradable (su última función es como fertilizante para plantas)

El metanol absoluto fue encontrado adecuado, pues da la conversión más alta y menos viscosidad sistemática.

4.2 Biodiesel de grasa de pollo

El potencial de obtención de biodiesel de grasa de pollo es bueno ya que su procesamiento cumple sin problemas la norma ASTM D 6751, Se logró establecer la metodología de la obtención de la grasa, pero solo se podría hacer totalmente rentable si cumple los siguientes puntos:

- ✓ Tiempo y costo en el proceso de obtención, 17% más.(\$3.67/lt)
- ✓ Suministro constante de la grasa.
- ✓ Uniformidad en características de la grasa

4.3 Planta de Biodiesel

El prototipo planta de Biodiesel construida escalo todas las características hechas en laboratorio y su principal innovación fue la de conjugar dos tipos de tecnología, purificación (húmeda y seca) siendo la seca con silicato de magnesio sintético la principal aportación al proyecto.

Las ventajas de la planta de biodiesel:

- Puede utilizar aceite vegetal puro o reciclado o cualquier tipo de grasa animal.
- Puede realizar tanto Esterificación como Transesterificación.
- Puede operar con agua o con silicato de magnesio sintético o ambos.
- Este tipo de plantas no existe en el mercado comercial.
- Se pretende patentar.

4.4 Bioqueroseno

La mezcla que cumplen con la normativa para combustibles de turbinas de aviación civil en su totalidad según este trabajo y a reserva de que solo se realizaron 7 caracterizaciones, respecto a los parámetros estudiados en este trabajo es la B10 con queroseno con aditivos.

- ✓ El punto de Inflamación y el de cristalización son los parámetros más difíciles de cumplir por las mezclas con bioqueroseno, debido a su estricta normalización.
- ✓ Se observa una significativa diferencia a favor, entre las mezclas que cuentan con queroseno con aditivos en relación a las que no. Principalmente en los parámetros de punto de Inflamación y punto de cristalización.
- ✓ Por otra parte, el bioqueroseno aleja a las mezclas de valores óptimos en ciertas propiedades como el punto de cristalización y el poder calorífico.
- ✓ El fondo de destilación posee un cumplimiento respecto a la normativa para biodiesel de automoción y calefacción ASTM D6751.

4.5 Recomendaciones

1. El estudio demuestra que es vital eliminar la mayor cantidad de glicerol en la etapa de separación primaria (sedimentación o centrifugación) y que el metanol debe ser retirado por evaporación flash o un proceso similar.

2. Sólo el lavado con agua ha purificado el biodiesel directamente de la separación del glicerol, y cumplido con los requisitos de la norma ASTM D6751, si no se tiene la opción de utilizar el silicato esta opción seguirá siendo efectiva, aunque tiene la desventajas del abastecimiento, costo, emulsiones, tratamiento de aguas residuales y el secado del producto final.
3. Por lo tanto la recomendación es que al purificar los lotes de biodiesel crudo, se utilicen los dos sistemas; tanto el húmedo con agua, como el seco con silicato de magnesio.
4. Se recomienda instalarle un evaporador reactor de la planta de biodiesel, para que tenga la función de la recuperación de metanol (se recicle) y la de destilar el biodiesel para obtener bioqueroseno.
5. Se recomienda obtener bioqueroseno de otros aceites para analizar si tienen mejores prestaciones y rendimiento.

Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

Amish P. Vyas, Verma, 2010: *A review FAME production processes*, Fuel volume 89, issue 1 pages 1-9.

ASTM International 2009: *Standards Worldwide*

Ayhan Demirba, 2006: *Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide*, Energy Conversion and Management Volume 48, Issue 3, Pages 937-941.

Ayhan Demirba, 2002: *Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol and other methods a survey*, Energy Conversion and Management Volume 43, Issue 17, Pages 2349-2356 -2109

Canakci, M. y Van Gerpen, 1999: *Biodiesel production via acid catalysis*. Journal of ASAE Vol. 42 (5), pages 1203-1210.

Dallas Group, 2013:www.dallasgrp.com/web/products.aspx?id=97

Diego Rubén Koss, 2011: *Producción y propiedades del bioqueroseno a partir de aceite de palmiste*, Tesis de maestría, universidad de castilla la mancha, España.

F.P. Santosa and Sueli Rodrigues, 2009: *Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis*, Fuel Processing Technology Volume 90, Issue 2, Pages 312-316

Freedman, B., Pryde., E.H. 1982: *Fatty Esters from Vegetable Oils for use as a Diesel Fuel*. *Vegetable oil fuels* – Proc. Int. Conf. on Plant and Vegetable oils as Fuels. p. 117-126.

Gemma Vicente and Mercedes M. 2003: *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*, Bioresource Technology Volume 92, Issue 3, May, Pages 297-305.

George Karavalakis, 2010: *Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends*, Fuel.

Gerhard Knothe, 2006: *Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods* JAOCS, Vol. 83, no. 10. Pages 823 - 833.

Gvidonas L. and Stasys Slavinskas, 2006: *The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions*, Energy Conversion and Management Volume 47, Pages 1954-1967.

INECC, 2006, *Análisis de la Vulnerabilidad y Capacidad de Adaptación al Cambio Climático en los Sectores más Relevantes del Estado de Morelos*, Informe completo: <http://www.inecc.gob.mx/descargas/cclimatico/e2006c.pdf>

Instituto Mexicano del Petróleo. 2009: *Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México*. 2009.

Jidon Janauna and Naoko Ellis, 2010: *Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 14, Issue 4, Pages 1312-1320.

John W. 2005: *Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity*, Bioresource Technology Volume 96, Issue 7, Pages 851-855.

Karan Bansala and Jonathan McCradya, 2008: *Thin layer chromatography and image analysis to detect glycerol in biodiesel*, Fuel Volume 87, Issues 15-16, Pages 3369-3372

Knothe, G. and A. Matheaus 2003: *Cetane Numbers of Branched and Straight-chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester*, Fuel 82:971–975.

M.A Martin, 2011: *Purification of biodiesel from used cooking oils*, Applied Energy 88, pages 3625 – 3631

M. Berrios, 2008: *Comparison of purification methods for biodiesel*, Chemical Engineering Journal, volume 144, pages 459 – 465.

Nadhiely Ponce: *Diseño de métodos de separación de la reacción de transesterificación biodiesel - glicerina*. Tesis de maestría ITESM, Monterrey, Nuevo León.

O. Dunn* and Gerhard Knothe, 2003: *Oxidative Stability of Biodiesel in Blends with Jet Fuel*

by *Analysis of Oil Stability Index*, Food & Industrial Oils Research, Paper no. J10529 in JAOCS 80, Pages 1047,1048.

P. Arkoudeas, S. Kalligeros, 2003: *Study of using JP-8 aviation fuel and biodiesel in CI Enghien*, Energy Conversion and Management Volume 44, Issue 7, Pages 1013-1025.

Purnanand Vishwanathrao, 2008: *Improving the low temperature properties of biodiesel fuel*, Renewable Energy, Volume 34, Issue 3,, Pages 794-800.

Revoredo, Omar, 2006: *construcción de una planta de biodiésel en el ITESM campus Monterrey*, Tesis de maestría ITESM, Monterrey, Nuevo León.

Romano, Saad. 1982 *Vegetable oils: a new alternative*. Tomado de: *Vegetable oil fuels – Proc. Int. Conf. On Plant and Vegetable oils as Fuels*. Fargo, p. 106-116.

Saldívar, M. 2005: *Estudio de la cinética de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con cromatografía de gases*. Tesis de maestría ITESM, Monterrey, Nuevo León.

Schuchardt, Ulf, 1998 et al. *Transesterification of Vegetables Oils: a Review*. Journal of Brazilian Chem. Society; 9(1): 199-210.

Secretaría de Energía. 2006 “*Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México*”, Trabajo de investigación nacional, solicitado por la Secretaría de Energía, D.F., México.

Secretaría de Energía. 2009 “*Energías Renovables para el desarrollo Sustentable en México D.F, Mexico*.”

Vähäoja, P. and J. Närhi, T, 2005: *An Infrared Spectroscopic Method for Quantitative Analysis of Fatty Alcohols and Fatty Acid Esters in Machinery Oils*, Anal. Bioanal. Chem. 383:305–311.

X. Langa and A. Dalai, 2001: *Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils*, Bioresource Technology Volume 80, Issue 1, Pages 53-62.

Warawut Tiyapongpattana, 2008: *Characterization of biodiesel blends using comprehensive two – dimensional gas chromatography* jss journal 31:2640 -2649.

Anexos

PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE VEGETAL

OBJETIVO:

Este procedimiento establece la metodología a seguir para la elaboración de biodiesel a partir de aceite vegetal (100% puro) y metanol, utilizando NaOH como catalizador.

ALCANCE:

Este procedimiento es aplicable para la elaboración de biodiesel utilizando aceite vegetal nuevo, aplicando calor o a temperatura ambiente, con la presencia de hidróxido de sodio (NaOH) como catalizador.

FUNDAMENTO.

Al proceso de elaboración de biodiesel a partir de aceites vegetales se le llama transesterificación; esta es la transformación de un tipo de éster a otro tipo de éster de menor viscosidad. Un éster es una cadena de hidrocarburos que actúan como puentes para unir moléculas orgánicas. Una molécula de aceite vegetal comúnmente se le refiere como triglicérido. A la glicerina se le denomina también como glicerol. Aproximadamente 20% de una molécula de aceite vegetal es glicerina. La molécula de glicerina es el componente que hace del aceite vegetal un líquido denso, viscoso, con altos puntos de ignición y ebullición. Y la separación de la glicerina de los triglicéridos es acelerada con un catalizador como el NaOH.

Material.

- 1 Probeta graduada 500 ml
- 1 Probeta graduada 250 ml
- 1 Vaso de precipitado 500 ml
- 1 Vaso de precipitado 2000 ml
- 1 Agitador
- 1 Espátula
- 1 Balanza granataria

Reactivos.

- 500 ml Aceite vegetal
- 130 ml Metanol grado analítico
- 2.5 g NaOH grado analítico

Procedimiento.

1. Se pesa la cantidad indicada de NaOH y se disuelve en el metanol para obtener la solución conocida como metóxido de sodio. Esta operación puede hacerse calentando el metanol, vigilando que su temperatura no se eleve demasiado para evitar la vaporización del alcohol ($T_{eb} = 64.7^{\circ}\text{C}$) por lo que se sugiere trabajar en el rango de los 40°C .
2. Se mide la cantidad indicada del aceite y se calienta hasta aprox. 65°C o cerca de 70°C en caso de que el metóxido se encuentre a temperatura ambiente. Esto con el fin de que al momento del mezclado de la solución sódica y el aceite la temperatura se encuentre lo más

cercana posible a la temperatura a la cual se llevará a cabo la reacción, puesto que en los primeros minutos de contacto de los reactantes se produce la mayor cantidad de biodiesel [1].

3. Se mezclan el aceite y el metóxido.
4. Se deja reaccionar la mezcla durante aprox. 60 minutos, manteniendo la temperatura constante ($60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) y agitando continuamente. Es importante vigilar que la temperatura no alcance su temperatura de ebullición, para evitar la evaporación del metanol.
5. La purificación del biodiesel se realiza con agua fría o caliente, tratando que al realizar el trabajo no agitemos demasiado, la purificación se considera terminada cuando el agua sale clara.
6. Si la purificación es seca con silicato de magnesio sintético, se utiliza hasta el 3 % (según el caso puede ser 1%) en masa con respecto al biodiesel crudo, se somete a una agitación fuerte durante 5 min, finalmente se filtra hasta 3 veces (según el filtro que se tenga) hasta que el biodiesel se vea cristalino.

En caso de utilizar aceite vegetal usado, es necesario primero determinar su valor ácido. (La técnica para realizar esta determinación se describe en el apéndice II). Si este valor es menor a 1 se recomienda la transesterificación directa, cuantificando primero la cantidad de hidróxido de sodio necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres que se encuentren en el aceite. Este excedente se sumará al catalizador que normalmente se adiciona a la reacción de transesterificación y se disolverá todo en el metanol. El resto del procedimiento se lleva a cabo tal como se enumeró arriba.

Si el valor ácido del aceite es mayor a 1 se recomienda llevar a cabo una esterificación previa a la reacción de transesterificación. Este proceso evita la formación excesiva de jabones provocada al añadir cantidades grandes de catalizador. El procedimiento se encuentra de manera detallada en el apéndice III.

Referencia

Freedman, B. Pryd: 1982, E. H. *Fatty esters from vegetable Oils for use as a diesel fuel*. Proceedings of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels.

DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES EN GRASAS Y ACEITES

OBJETIVO:

Este procedimiento establece la metodología a seguir para determinar la cantidad de ácidos grasos libres presentes en un aceite vegetal.

ALCANCE:

Este procedimiento es aplicable a grasas y aceites nuevos o usados.

FUNDAMENTO [1].

La acidez, o cantidad de ácidos grasos libres en una grasa o productos derivados, puede expresarse de diversas formas. Cuando se trata de aceites y grasas comestibles, expresar la acidez en por ciento de ácidos grasos libres es conveniente, en tanto que el empleo de índice de acidez o índice de neutralización puede ser más adecuado cuando se trata de ácidos grasos y jabones comerciales.

El índice de acidez se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de grasa. El índice de neutralización es el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar un gramo de ácidos grasos. El porcentaje de ácidos grasos libres, expresado como ácido oleico, es igual al índice de acidez dividido entre 1.99.

Puesto que los ácidos grasos son ácidos débiles, es necesario emplear una base fuerte, tal como el hidróxido de sodio o de potasio para su valoración. Asimismo, y por la misma razón, el punto de equivalencia estequiométrica, cuando se valoran con una base fuerte, estará en la zona alcalina de neutralidad (pH 7). Por estas razones, la acidez originada por los ácidos grasos libres, se valora con hidróxido de sodio en disolución alcohólica, empleando fenolftaleína como indicador.

La mayor parte de los métodos normalizados especifican actualmente el empleo de alcohol etílico, sin embargo, su empleo tiene algunas desventajas. Las grasas y aceites, así como los ácidos grasos vegetales, son solubles en alcoholes de mayor peso molecular, aunque está demostrado que el isopropanol podría sustituir al etanol como disolvente en la valoración de la acidez de las grasas [2].

Material.

- 4 Matracas Erlenmeyer 250 ml
- 1 Bureta 50 ml
- 1 Soporte universal
- 1 Pinzas para bureta
- 1 Pipeta graduada 5 ml
- 1 Probeta 100 ml
- 1 Vaso de precipitado 500 ml
- 1 Vaso de precipitado 250 ml
- 3 Matracas de aforación 100 ml
- 1 Parrilla eléctrica
- 1 Balanza analítica

Reactivos.

- * Alcohol etílico al 95%. Otro disolvente que puede usarse con aceites vegetales crudos y refinados es el isopropanol, de 99%.
- * Solución de hidróxido de sodio (ver concentración en la tabla)
- * Solución de fenoltaleína (al 1% en alcohol de 95%).

Procedimiento:

1. Añadir 2 ml de solución de fenoltaleína por cada 1000 ml de alcohol.
2. Neutralizar con NaOH 0.1 N hasta que el alcohol tome un color ligeramente rosa.
3. Las muestras deben mezclarse bien y estar completamente líquidas de acuerdo con las especificaciones de la tabla II.1.

Tabla I Cantidades sugeridas de acuerdo al % de ácidos grasos libres.

Ácidos grasos libres %	Cantidad de muestra gr	Cantidad de alcohol ml	Concentración de álcali N
0 – 0.2	56.4 ± 0.2	50	0.1
0.2 – 1	28.2 ± 0.2	50	0.1
1 – 30	7.05 ± 0.05	75	0.25
30 – 50	7.5 ± 0.05	100	0.25 ó 1
50 – 100	3.525 ± 0.001	100	1

4. Pesar la cantidad designada de muestra en un matraz Erlenmeyer.
5. Calentar el alcohol neutralizado en baño maría.
6. Añadir la cantidad determinada de alcohol caliente neutralizado y 2 ml de solución de fenoltaleína.
7. Valorar con la solución de NaOH agitando vigorosamente, hasta la aparición del primer color rosa permanente de la misma intensidad que la del alcohol neutralizado antes de la adición de la muestra. El color debe persistir por 30 segundos.

$$\text{Valor ácido} = \frac{40 \times \text{normalidad NaOH} \times \text{ml gastados NaOH}}{\text{peso de la muestra, en gr}}$$

Nota: Si se usa hidróxido de potasio, se sustituye el 40 por 56.1.

Referencia

Mehlenbacher, V: 1977. *Enciclopedia de la química industrial.*. Análisis de grasas y aceites. 1ª.ed. Ediciones Urmo. España. Tomo 6, 1977. pp. 114-115

ESTERIFICACIÓN – TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE USADO

OBJETIVO:

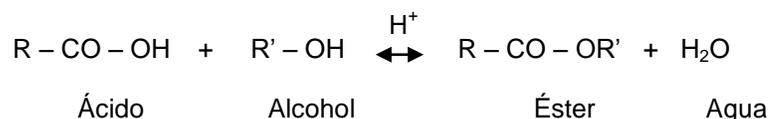
Este procedimiento describe la metodología requerida para esterificar ácidos grasos libres contenidos en un aceite.

ALCANCE:

Este procedimiento es aplicable a grasas y aceites nuevos o usados.

FUNDAMENTO [1].

Un ácido carboxílico puede convertirse directamente a un éster al calentarlo con un alcohol en presencia de un poco de ácido mineral, por lo general H_2SO_4 concentrado o HCl seco. Esta reacción es reversible y alcanza el equilibrio aun cuando quedan cantidades apreciables de los reactivos:



En el equilibrio (el cual se alcanza después de varias horas) se tiene una mezcla de aproximadamente 2/3 de mol de éster y agua y 1/3 de mol de ácido y alcohol.

El catalizador – que es el ión hidrógeno, también cataliza necesariamente la reacción inversa (hidrólisis). Para desplazar el equilibrio a la derecha, se utiliza alcohol en exceso para aumentar así el rendimiento en ésteres. A veces, el equilibrio se desplaza por eliminación de uno de los productos.

Material.

- 1 Probeta graduada 500 ml
- 1 Probeta graduada 250 ml
- 1 Vaso de precipitado 500 ml
- 1 Pipeta graduada 1 ml
- 1 Agitador
- 1 Espátula
- 1 Balanza analítica

Reactivos.

- 500 ml Aceite vegetal usado
- 130 ml Metanol grado analítico
- 0.5 ml H_2SO_4 al 95%
- 2.0 g NaOH grado analítico

Primera etapa. Esterificación.

1. Medir el volumen del aceite.
2. Calentarlo a 35°C, asegurándose que se encuentra completamente líquido.
3. Agregar el 40% del alcohol metílico (52 ml) al aceite caliente y agitar por 5 minutos.
4. Adicionar el ácido sulfúrico (1 ml por cada litro de aceite) y mezclar a bajas revoluciones, manteniendo la temperatura constante.
5. Dejar reaccionar durante una hora a 35°C y con agitación.
6. Transcurrida la hora, suspender el calentamiento y continuar agitando por una hora más.
7. Dejar reposar la mezcla al menos 8 horas.

Segunda etapa. Transesterificación.

8. Mezclar el alcohol restante (78 ml) con el hidróxido de sodio, hasta que éste se disuelva completamente.
9. Adicionar la mitad de la mezcla de metóxido de sodio al aceite frío (después de las 8 horas de reposo) y mezclar por 5 minutos. Esto con el fin de neutralizar el ácido sulfúrico usado como catalizador en la fase 1 del proceso. En caso de que el aceite se encuentre sólido, es necesario primero fundirlo.
10. Calentar a 55°C y añadir la segunda mitad del metóxido.
11. Mantener a temperatura constante y agitación durante dos horas.

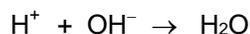
Referencia

Morrison, R. T: 1990 *Química orgánica*. 5ª. ed. Addison-Wesley Iberoamericana pp. 826-827.

NEUTRALIZACIÓN

Peso equivalente. Normalidad [1].

En una reacción volumétrica de neutralización, la reacción fundamental expresada teóricamente es:



Ella indica que el peso equivalente del hidrógeno (1.008 g) reacciona cuantitativamente neutralizando el peso equivalente de un hidroxilo (17.008), para dar lugar a la formación de una molécula de agua. En esta reacción el ión hidrógeno representa a un ácido monobásico y el ión hidroxilo a una base monovalente, pudiendo escribirse entonces:



Es decir, que el peso molecular del ácido clorhídrico (36.46), o sea su peso equivalente, reacciona exactamente con el peso molecular del hidróxido de sodio (40.00), que también es su peso equivalente. Si se tiene una solución de ácido clorhídrico que con tenga, por litro, 36.46 g de ácido, esa solución, de acuerdo con la definición es una solución normal; por otra parte una solución de hidróxido de sodio con 40.00 g por litro es también una solución normal; ambas son equivalentes entre sí, puesto que las cantidades de ácido y hidróxido son capaces de reaccionar cuantitativamente, es decir, de neutralizarse. Por lo tanto, si se mezclan entre sí, un litro de la solución normal del ácido con un litro de la solución normal de la base, se obtendrán dos litros de solución neutra (suponiendo que al mezclar no hay variación de volumen). Lo que se dice de un litro de solución puede decirse de cualquier otro volumen, y en general, puede quedar asentado que volúmenes iguales de dos o más soluciones de la misma normalidad son equivalente entre sí; o bien, que soluciones de la misma normalidad se equivalen volumen a volumen.

El cálculo de la normalidad se hace según la siguiente fórmula general:

$$N = \frac{g}{\text{m.e.} \times \text{ml}}$$

donde:

N = normalidad de la solución
g = peso de la sustancia pura
m.e.= miliequivalente de la
ml = mililitros de solución

El número de miliequivalentes de dos soluciones que corresponden volumen a volumen es el mismo, y como ese número de miliequivalentes se obtiene multiplicando el volumen por la normalidad, tendremos que:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

Es decir, que las normalidades de las dos soluciones están en razón inversa de sus volúmenes equivalentes.

Cálculo de normalidad en biodiesel:

Ejemplo.

Volumen de metanol: 130 ml
Volumen de aceite: 500 ml
Peso del NaOH: 2.5 g

$$N_{\text{biodiesel}} = \frac{2.5}{0.040 \times 630} = 0.099 \text{ N}$$

Cálculo de ácido necesario para la neutralización:

Se tiene una solución de HCl 0.55 N. Si se piensa neutralizar una muestra de 10 ml de biodiesel 0.099 N, entonces

$$(10 \text{ ml})(0.099) = (0.55) V_2$$
$$V_2 = 1.8 \text{ ml}$$

Por lo tanto, se requieren 1.8 ml de la solución de HCl para neutralizar 10 ml de biodiesel 0.099 N.

Referencia

Orozco D., Fernando. 1993 *Análisis químico cuantitativo*. 19ª. ed. Ed. Porrúa. México. pp. 150-153

BIODIESEL

Identificación química.

CAS nombre: metil ésteres de aceite de soya

* Chemical Abstracts Series

** Se refiere únicamente al proveniente del aceite de soya

Propiedades físicas y químicas del biodiesel [1].

* Metil éster de aceite vegetal:	Soya
* Viscosidad cinemática (mm ² /s):	4.5 (37.8°C)
* Número de cetanos:	45
* Lower heating value (MJ/l):	33.5
* Cloud point (°C):	1
* Flash point (°C):	178
* Densidad (gr/l):	0.885
* Punto de ebullición (°C):	> 200°C @ 1 atm
* Presión de vapor:	< 2 mm Hg

Referencia

Srivastava, A. Prasad, 2000, R. *Triglycerides-based diesel fuels*. *Renew. Sust. Energy Rev.* 4: 111-133.

ESTIMACIÓN DEL PESO MOLECULAR DEL BIODIESEL

Los constituyentes básicos de los aceites vegetales son los triglicéridos, ya que éstos comprenden del 90 al 98% del aceite y el resto lo forman pequeñas cantidades de mono y diglicérido. Los triglicéridos son ésteres de tres ácidos grasos y un glicerol. Dichos ácidos varían en sus longitudes de cadena así como en el número de dobles enlaces. Los que se encuentran con más frecuencia en los aceites vegetales son palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico. También se pueden encontrar ácidos grasos libres (1 a 5%), fosfolípidos, fosfátidos, compuestos azufrados y agua [1].

El aceite de soya que es de los más usados para hacer biodiesel está compuesto por:

Ac. Linoleico:	56%
Ac. Oleico:	23%
Ac. Palmítico:	12%
Ac. Linolénico:	6%
Ac. Esteárico:	3%

Estos porcentajes pueden variar dependiendo de la cantidad de ácidos grasos libres que se encuentren en el aceite, así como de los demás componentes que están presentes, pero para efectos del cálculo del peso molecular, se tomaron en cuenta únicamente los valores anteriores.

Con estos datos y los pesos moleculares de los ácidos grasos se obtuvo el peso molecular promedio del aceite de soya: **870.74**

Suponiendo que los triglicéridos se convierten en biodiesel en la misma proporción en la que se encuentran los ácidos grasos, el peso molecular del biodiesel es entonces: **291.58**

Tabla II Pesos moleculares y propiedades de los metil ésteres del biodiesel de soya.

Éster	Fórmula	Peso molecular ²	Gravedad específica ³	Punto de fusión (°C) ¹	Punto de ebullición (°C) ¹	Índice de yodo ²
Metil linoleato	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.46	-	-35	212	172.41*
Metil oleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.48	0.879	19.9	168	85.62
Metil palmitato	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	270.44	-	28	196	-
Metil linoleneato	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292.45	-	-	-	260.40*
Metil estereato	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.49	-	39	215	-

* Teórico. Los valores experimentales son siempre menores.

¹ Referencia 1.

² Referencia 2.

³ Referencia 3.

Referencia

Perry, Robert H. 1992, Green, Don W. *Manual del Ingeniero Químico*. 6^a. ed. McGraw-Hill. México.

GLICEROL

El glicerol, 1,2,3-propanotriol, es un líquido claro, viscoso e higroscópico con un sabor dulce a temperaturas ambiente que se encuentren arriba de su punto de fusión. El glicerol se encuentra naturalmente en forma combinada como glicéridos en todas las grasas animales y aceites vegetales y se recupera como subproducto cuando estos aceites son saponificados en los procesos de manufactura de jabón o por separación directa de las grasas en la producción de ácidos grasos.

El glicerol se encuentra raramente en estado libre en las grasas y aceites pero usualmente se encuentra como un triglicérido combinado con ácidos grasos tales como los ácidos esteárico, oleico, palmítico y láurico, y estos generalmente son mezclas o combinaciones de glicéridos de varios ácidos grasos. Aceites como el de coco, de palma, de semilla de algodón, de soya y oliva producen grandes cantidades de glicerol que las grasas animales como la manteca y el sebo. El glicerol se encuentra también naturalmente en las células vegetales y animales en la forma de lípidos tales como la lecitina y cefalinas. Estas grasas complejas difieren de las grasas simples en que invariablemente contienen un residuo de ácido fosfórico en lugar de un residuo de un ácido graso.

Nomenclatura.

El término glicerol aplica sólo al compuesto químico puro 1, 2, 3-propanotriol, $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$. El término glicerina aplica a los productos comerciales purificados que contienen normalmente $\geq 95\%$ de glicerol. La terminación -ol en glicerol denota la presencia de grupos hidroxilo; las posiciones de los tres hidroxilos están designadas 1, 2, 3.

Propiedades.

Las propiedades físicas del glicerol se muestran en la tabla IX-1. Es completamente soluble en agua y alcohol, ligeramente soluble en dietil éter, acetato de etilo y dioxano e insoluble en hidrocarburos.

El glicerol, el alcohol trihídrico más simple, forma ésteres, éteres, aminas, aldehídos y compuestos insaturados como la acroleína. Como alcohol, el glicerol tiene también la propiedad de formar sales como el gliceróxido de sodio.

Tabla III Propiedades físicas del glicerol [1]

Propiedad	Valor
Punto de fusión, °C	18.17
Punto de ebullición, °C	
▪ A 0.53 kPa	14.9
▪ A 1.33 kPa	166.1
▪ A 13.33 kPa	222.4
▪ A 101.3 kPa	290
Gravedad específica, 25/25°C	
▪ En vacío	1.2617
▪ 100% glicerol en aire	1.2620
95% glicerol en aire	1.2491

Tabla III (Continuación)

Propiedad	Valor
Presión de vapor, Pa	
▪ a 50°C	0.33
▪ a 100°C	26
▪ a 150 °C	573
▪ a 200°C	6100
Tensión superficial a 20°C (dina/cm)	63.4
Viscosidad a 20°C (cP)	1499
Calor específico a 26°C (J/g)	2.425
Calor de vaporización, J/mol	
▪ a 55°C	88.12
▪ a 195°C	76.02
Calor de formación, kJ/mol	667.8
Conductividad térmica, W/m-K	0.28
Punto de ignición, °C	204

Referencia

Kirk, Raymond; 1980,. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 11. 3rd. ed. John Wiley & Sons. USA.. pp. 921-922.

ESTÁNDARES ASTM

En esta sección se anexan las designaciones indicadas por el estándar ASTM D 6751 para evaluar las propiedades que determinan que la calidad del biodiesel para ser utilizado como combustible en máquinas diésel.

Propiedad	Método ASTM	Límites	Unidades
Flash point	D 93	100.0 mín.	°C
Agua y sedimentos	D 2709	0.050 máx.	% volumen
Viscosidad cinemática, 40°C	D 445	1.9 – 6.0	mm ² /s
Densidad, 15°C	D1298	0.85-0.89	g/cm ³
Ceniza sulfatada	D 874	0.020 máx.	% masa
Sulfuros	D 2622+	0.050 máx.	% masa
Corrosión al cobre	D 130	No. 3 máx.	-
Número de cetanos	D 613	40 mín.	-
Cloud point	D 2500	Usuario	°C
Residuos de carbonos, muestra 100%	D 4350	0.050 máx.	% masa
Número ácido	D 664	0.80 máx.	mg KOH/gr
Glicerina libre	D 6584	0.020 máx.	% masa
Glicerina total	D 6584	0.240 máx.	% masa