

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**“DISEÑO DEL PROCESO QUÍMICO A ESCALA DE
LABORATORIO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A
PARTIR DE GRASA DE POLLO”**

PRESENTADO POR:

**GILMA CONCEPCIÓN MARTÍNEZ ANAYA
ROBERTO FERNANDO PONCE PORTILLO
LAURA TERESA REYES GUTIÉRREZ**

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

CIUDAD UNIVERSITARIA, DICIEMBRE DE 2007

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR :

MSc. RUFINO ANTONIO QUEZADA SÁNCHEZ

SECRETARIO GENERAL :

LIC. DOUGLAS VLADIMIR ALFARO CHÁVEZ

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

DECANO :

ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO

SECRETARIO :

ING. OSCAR EDUARDO MARROQUÍN HERNÁNDEZ

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIRECTOR :

ING. FERNANDO TEODORO RAMÍREZ ZELAYA

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Trabajo de Graduación previo a la opción al Grado de:
INGENIERO QUÍMICO

Título :

**“DISEÑO DEL PROCESO QUÍMICO A ESCALA DE
LABORATORIO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A
PARTIR DE GRASA DE POLLO”**

Presentado por :

**GILMA CONCEPCIÓN MARTÍNEZ ANAYA
ROBERTO FERNANDO PONCE PORTILLO
LAURA TERESA REYES GUTIÉRREZ**

Trabajo de Graduación aprobado por:

Docentes Directoras :

**M.Es. e ING. TANIA TORRES RIVERA
M.I. e ING. ALBA MARISELA SARAVIA CORTEZ**

San Salvador, Diciembre de 2007

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docentes Directoras:

M.Es. e ING. TANIA TORRES RIVERA

M.I. e ING. ALBA MARISELA SARAVIA CORTEZ

AGRADECIMIENTOS

A la **Lic. Isabel Sorto de Alarcón y su equipo analista**, de CENSALUD, por su gran colaboración en los análisis de cromatografía de capa fina para la determinación cualitativa del biodiesel producido a partir de grasa de pollo.

Al **Dr. Néstor Orellana**, de la Escuela de Ciencias Naturales, por su colaboración en el análisis de cromatografía de gas para la determinación de glicerina en las muestras de biodiesel producido a partir de grasa de pollo.

Al **Ing. Ramón Portillo**, del CIAN, por colaborarnos con el equipo necesario para desarrollar los análisis a las muestras.

A la **Ingra. Tania Torres** y a la **Ingra. Alba Marisela Saravia Cortez**, por su apoyo incondicional, y por que con ellas logramos hacer realidad este trabajo de graduación.

A la **Ingra. Delmy del Carmen Rico Peña**, por su colaboración en los análisis de viscosidad, densidad y poder calorífico de la muestra de biodiesel producido.

A la **Ingra. Jessica Zelaya**, por su amable colaboración y guía para el tratamiento de la materia prima utilizada en el proceso de producción.

Al **Sr. Padilla y al Sr. Morán**, por proporcionarnos amablemente el material y el apoyo necesario para poder realizar las diferentes experimentaciones en el laboratorio.

DEDICATORIA

Gracias **Diosito** por darme la oportunidad de brindarle un Ingeniero a mi madre y a mi Abuela (Margarita Escalante); ya que era algo que ellas han querido, así como también permitirme lograr este triunfo el cual te lo dedico a ti, ya que tu has estado a mi lado en mi arduo caminar y nunca me desamparaste, por más difíciles que estuvieran las situaciones, me brindaste, la sabiduría, la fortaleza y la resignación que me ayudo a salir adelante. Filipenses 4-13 "Todo lo puedo en aquel que me Fortalece".

A ti Virgencita Santísima, **María Auxiliadora**, por haber intercedido por mi ante, nuestro señor Jesucristo, Tú que en los momentos más difíciles me acogiste con tu manto sagrado, y me resguardaste en él.

Gracias Señor por haberme brindado mi madre **Lic. Ana Guadalupe Anaya**, la cual es una gran mujer a la que amo y admiro muchísimo por haber sacado adelante a sus tres amores, sin necesitar de nadie mas que de Dios y sus Hijos, para hacer de ellos profesionales, hombres y mujeres de bien. Por esto a ti madre te dedico este triunfo.

A mi hermano **Lic. Alexander Alvarado Anaya**, quien con su amor, cubrió toda falta de guía, por que "Padre no es quien engendra, si no quien educa", te amo hermanito.

A mi hermana **Lic. Claudia Ivonne Martínez Anaya**, por brindarme su apoyo y amor en todo este camino recorrido, por estar con migo cuando más la necesité, por ayudar a mi madre en mi formación. Te amo Hermanita.

Mi Sobrino **Alejandro Hernández Martínez**, quien con su nacimiento alegró nuestras vidas, Te amo Alejandrito.

Laura Reyes y Fernando Ponce, por su amistad y compañerismo, el Señor nos brinda regalos invaluable como lo es la amistad que ustedes me han brindado, los quiero muchísimo.

Daniel Cruz Rivas, por su amor y apoyo en todo momento de mi carrera, y por brindarme el mejor regalo; Te Amo.

Wendy Dahbura, Jessica Mauricio, José Miguel, Moisés Cruz, por su amistad, apoyo y cariño; ya que juntos recorrimos parte de nuestra carrera. Los quiero muchísimo.

Wendy Manzano, Antonieta Campos, Silvana López, amigas gracias por luchar juntas hombro a hombro y no dejarme caer, las quiero muchísimo.

A mis Asesoras **Ing. Tania Torres** e **Ing. Marisela Saravia**, quienes brindaron durante toda mi carrera no solo conocimientos, si no también experiencias de vida; ambas son pilares importantes en mi carrera.

Ing. Delmy Rico, gracias por todos los conocimientos transmitidos, por su apoyo y ayuda brindada; y por ser uno de los pilares en mi formación profesional.

Gilma Concepción Martínez Anaya

DEDICATORIA

“El temor de Jehová es el principio de la sabiduría, y el conocimiento del santísimo es la inteligencia”, Proverbio 9:10

Porque primero y ante todo y todos esta **Dios**, le agradezco a él por su infinita misericordia que ha derramado en mi vida y por darme la oportunidad de culminar mi carrera universitaria, por todos esos momentos difíciles que pase en el transcurso de la carrera y en donde él estuvo allí para resguardarme, cuidarme y servirme de apoyo y sostén le dedico este pequeño triunfo en mi vida a Él que ha sido tan bondadoso conmigo, esperando que siempre ilumine y guíe mi camino.

“Mejor es confiar en Jehová, que confiar en el hombre”, Salmo 118:8

A mi Madre **Ana Amelia Portillo**, por su apoyo, confianza y sobre todo por su amor hacia a mi, ya que siempre confió en mi en los momentos buenos y malos, en los momentos malos siempre me dio palabras de ánimo y nunca dudó en ningún momento que lo lograría. **“GRACIAS MAMÁ!!”**

A mi Padre **José Roberto Ponce**, por forjar en mí un carácter que me ha ayudado a salir adelante y a nunca rendirme sin importar la situación y por el esfuerzo que pusiste durante muchos años para mi formación te lo agradezco mucho.

A mi Hermana **Diana Sofía Ponce**, por ser tan especial y por aguantarme durante tanto tiempo dándome siempre tu apoyo, animándome y divirtiéndonos juntos, realmente le agradezco a Dios por haberme dado una hermana como tú.

A mi **Familia Abuelos, Tías, Tíos y Primos**, por estar siempre apoyándome y confiando en que lo podía lograr, su ayuda incondicional siempre muy apreciado por mi.

A mis Compañeras **Laura Teresa Reyes y Gilma Concepción Martínez**, a ustedes por sobre cualquier persona les agradezco primeramente por brindarme su amistad y segundo por haberme soportado durante tanto tiempo en el cual yo se que nos conocimos muy bien, yo a ustedes y ustedes a mí, y siempre pero siempre las recordaré toda la vida y estarán en mi mente todos los momentos que vivimos juntos, así como lo estarán ambas en mi corazón por lo especiales que son para mi vida.

A mis **Amigos(as)** Alberto, Raúl, Irving, David, Edwin, Oscar, Moisés, Álvaro, Wilfredo, Edenilson, Don Alex, Antonieta, Wendy, Rocío, Sara, Marilyn, Silvia, Natalia, por mencionar algunos y me disculpo con los que no estén pero saben de antemano que les agradezco sobre cualquier cosa que me hayan brindado su **amistad** y su apoyo en los momentos difíciles siempre estuvieron allí y eso es muy importante para mí ya que sé, que de la universidad no solo me llevo el título de ingeniero sino que también amigos para toda la vida y eso se los agradezco de todo corazón.

A mis Asesoras **Ing. Tania Torres e Ing. Marisela Saravia**, por guiarme no solo en el trabajo de graduación sino que durante toda la carrera, por fomentar valores y conocimiento técnico les estoy muy agradecido porque gracias a ello podré ser un gran profesional.

A los **Docentes de la Escuela de Ingeniería Química**, ustedes saben que este no es solo un triunfo mío sino que de todos ustedes porque invirtieron su tiempo en enseñarme los fundamentos y el criterio necesario para ser un gran ingeniero químico, estoy tan agradecido con todos que tendré una deuda eterna por todo lo que me enseñaron e hicieron por mí gracias a todos: Ing. Delmy Rico Peña, Ing. Eugenia Gamero, por su puesto a mis asesoras Ing. Tania Torres e Ing. Marisela Saravia, Ing. Teodoro Ramírez, Ing. Francisco Arévalo, Ing. Cecilia de Flamenco, Ing. Juan Ramírez, Lic. Maltez, Licda. Xochilt de Villatoro, Licda. de Ruiz, Ing. Sara Orellana e Ing. Laínez.

Roberto Fernando Ponce Portillo

DEDICATORIA

Este triunfo logrado en mi vida se lo agradezco a:

Dios Todopoderoso que es la base de mi vida y que con este logro me demuestra una vez más que nada es imposible para Él y nada para mí si voy de su mano.

Mis Padres, Tomás Daniel Reyes y Sonia Margarita de Reyes, por darme las herramientas necesarias para conseguir mis metas, un amor inagotable, ser un apoyo incondicional, y un ejemplo de vida que admirar y seguir.

Mis Hermanos, María José y Daniel Alonso, por demostrarme su cariño y apoyo, por saber que cuento con ellos siempre.

Mi Familia, mis Tíos Salvador y María Dolores, mis primos Silvia y Manuel, por ser pilares importantes para llegar a ser quien soy y a **mi Abuelita Rosa**, por que ella constituye la base fundamental de mi familia.

Mis Compañeros de Tesis, Gilma Concepción Martínez Anaya y Roberto Fernando Ponce Portillo, por que sin ustedes estos últimos años de universidad no hubieran sido los mejores de mi vida y no hubiera descubierto lo afortunada que soy por haber trabajado con ustedes y graduarme con ustedes.

Mis Docentes Directoras, Ing. Tania Torres e Ing. Marisela Saravia, por que la culminación de este trabajo es la materialización de sus conocimientos y esfuerzos en nosotros como sus alumnos.

Los Docentes de Ingeniería Química, por que cada uno me brindó su conocimiento y experiencias, y la formación académica que tengo es fruto del esfuerzo continuo de su labor como docentes, todos son piezas clave en la Carrera.

A mis amigos:

Wendy y Silvana, por que somos hermanas de corazón y son un gran tesoro que me ha dejado el paso por la universidad.

Aquellos amigos incondicionales que han estado en el transcurso de esta etapa, aportando su granito valioso de arena: Antonieta, Axel, Guille, Cristian, Carlos y Gerson. Los amo mucho a todos.

Laura Teresa Reyes Gutiérrez

INDICE

Resumen	i
Introducción	iii
Objetivos	v

CAPITULO I: BIOCOMBUSTIBLES

1.1. BIOCOMBUSTIBLES.	1
1.1.1 Ventajas del uso de los Biocombustibles.	5
1.1.2 Desventajas del uso de los Biocombustibles.	5
1.2. BIODIESEL.	6
1.2.1. Reseña Histórica.	7
1.2.2. Características del Biodiesel.	8
1.2.3. Parámetros y Especificaciones de la Calidad del Biodiesel	10
1.3. MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.	13
1.3.1 Aceites Vegetales.	14
1.3.2 Grasas Animales y mezclas.	15
1.3.3. Grasa de Pollo.	18
1.4 FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	20
1.5. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	25
1.5.1 Método Base-Base.	26
1.5.2 Método Acido-Base.	26
1.5.3. Proceso de Producción de Biodiesel a partir de materiales de alta acidez.	28

**CAPITULO II:
REACTORES Y FUNDAMENTOS DE TEORÍA CINÉTICA QUÍMICA**

2.1.	CINÉTICA QUÍMICA.	31
2.2.	GENERALIDADES EN EL DISEÑO DE REACTORES	32
2.2.1.	Tipos de Reactores.	33
2.2.2.	Ecuaciones Básicas de Diseño de Reactores.	35
2.2.3.	Parámetros de Dimensionamiento de los Reactores Químicos.	38

**CAPITULO III:
DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE LAS VELOCIDADES
DE REACCIÓN DE LA ESTERIFICACIÓN Y TRANSESTERIFICACIÓN DE LA
GRASA DE POLLO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

3.1	CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.	42
3.1.1	Materias Primas	42
3.2	REACCION DE ESTERIFICACIÓN.	43
3.2.1	Selección de Variables o Factores.	43
3.2.2	Montaje Experimental.	44
3.2.3	Procedimiento Experimental para la Determinación de la Ecuación de Velocidad de Reacción para la Etapa de la Esterificación.	45
3.2.4	Organización de los Experimentos.	46
3.2.5	Resultados Obtenidos.	50

3.3	REACCION DE TRANSESTERIFICACIÓN.	63
3.3.1	Selección de Variables o Factores.	64
3.3.2	Montaje Experimental.	64
3.3.3	Procedimiento Experimental para la Determinación de la Ecuación de Velocidad de Reacción para la Etapa de Transesterificación.	64
3.3.4	Organización de los Experimentos.	65
3.3.5	Resultados Obtenidos.	68

**CAPÍTULO IV:
DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL EQUIPO**

4.1.	DISEÑO DEL SISTEMA DE REACTORES A ESCALA DE LABORATORIO.	81
4.1.1.	Parámetros de Dimensionamiento en un RDI.	84
4.1.2.	Materiales Requeridos Para la Construcción del Sistema de Reactores a Escala de Laboratorio.	95
4.1.3.	Construcción y Adecuación de los Diferentes Sistemas que Componen los Reactores.	96
4.2.	DISEÑO DE EXPERIMENTO Y OBTENCION DE DATOS EXPERIMENTALES EN EL SISTEMA DE REACTORES.	97
4.2.1.	Diseños de Box-Behnken.	97
4.3.	APLICACIÓN DEL ANALISIS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA OBTENCIÓN DE LOS PARAMETROS OPTIMOS DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE REACTORES.	99
4.3.1.	Etapa de Esterificación.	99
4.3.2.	Resultados obtenidos para la Etapa de Esterificación.	100
4.3.3.	Etapa de Transesterificación.	115

**CAPÍTULO V:
CALIDAD DEL BIODIESEL, DISPOSICIÓN DE RESIDUOS Y
MANUALES DEL EQUIPO**

5.1.	PARÁMETROS DE CALIDAD DEL BIODIESEL	133
5.1.1.	Prueba de Densidad.	133
5.1.2.	Prueba de Viscosidad.	136
5.1.3.	Prueba de Capacidad Calorífica	139
5.1.4.	Análisis cuantitativo para la identificación de biodiesel por cromatografía de Capa Fina.	141
5.2	PROPUESTA PARA LA DISPOSICIÓN FINAL DE RESIDUOS Y DESECHOS	149
5.2.1	Residuos de la Producción de Biodiesel.	150
5.2.2	Refinamiento del glicerol o Glicerina.	152
5.2.3	Remoción de Metanol.	155
5.2.4	Aguas de Lavado.	157
5.3	DETERMINACIÓN DE GASTOS ENERGÉTICOS Y GASTOS DE AGUA EN EL PROCESO	
5.3.1	Consumo de Energía.	158
5.3.2	Consumo de Agua.	159
5.4.	Manual de Instalación del Sistema de Reactores	160
5.5.	Manual de Mantenimiento del Sistema de Reactores	168
	Conclusiones	169
	Recomendaciones	171
	Referencias Bibliográficas	172

Anexos		176
ANEXO 2.1	Tipos de reactores a utilizados para la elaboración de biodiesel.	177
ANEXO 3.1	Cromatografía de capa fina.	181
ANEXO 4.1	Cálculos de parámetros de dimensionamiento de los reactores.	184
ANEXO 4.2	Cálculos de balance de calor.	186
ANEXO 4.3	Ejemplo de cálculo de conversión y rendimiento.	189
ANEXO 4.4	Aplicación del análisis de superficie de respuesta para definir la operación del sistema de reactores discontinuo.	191
ANEXO 5.1	Ejemplo de cálculo de la densidad de los metil esteres de grasa de pollo y aceite usado, realizado en planta piloto.	197
ANEXO 5.2	Ejemplo de cálculo de la viscosidad del metil ester de grasa de pollo, medido en el laboratorio de la Planta Piloto EIQ.	198
ANEXO 5.3	Norma ASTM para biodiesel.	200
ANEXO 5.4	Determinación de poder calorífico de los metil esteres de grasa de pollo.	203
ANEXO 5.5	Guías de laboratorio para uso del reactor en Ingeniería de las Reacciones Químicas.	211
ANEXO 5.6	Marcha de experimentación.	217

INDICE DE FIGURAS

Contenido	Página
Figura 1.1 Estructura molecular idealizada de un ácido graso.	21
Figura 1.2 Estructura molecular del jabón.	21
Figura 1.3 Estructura molecular del glicerol.	21
Figura 1.4 Estructura molecular del metanol, del etanol, de 1-propanol, y de 1-butanol.	22
Figura 1.5 Moléculas de Biodiesel. Arriba un éster metílico; abajo, un éster etílico.	22
Figura 1.6 Forma del compuesto de éster.	23
Figura 1.7 Estructura molecular de un triglicérido.	23
Figura 1.8 Molécula de cetano, arriba, versus etil éster, abajo.	24
Figura 1.9 Ecuación de reacción de Esterificación.	27
Figura 1.10 Ecuación de reacción de Transesterificación.	27
Figura 1.11 Diagrama de flujo, para la producción de biodiesel a partir de materiales de alta acidez	29
Figura 1.12 Diagrama de flujo, para la producción de biodiesel a partir de grasa de pollo	30
Figura 2.1 Balance de materia para un elemento de volumen del reactor.	36
Figura 2.2 Balance energético para un elemento de volumen del reactor.	37
Figura 2.3 Esquema del reactor diseñado por Mike Pelly para la elaboración de biodiesel.	39
Figura 2.4 Esquema del reactor diseñado por Aleks Kac.	41
Figura 2.5 Esquema del reactor casero elaborado para la producción de Biodiesel.	42
Figura 2.6 Esquema del equipo diseñado por Ian para elaborar biodiesel.	43

Figura 3.1	Montaje Experimental Reacción de Esterificación.	46
Figura 4.1	Esquema de un reactor discontinuo.	81
Figura 4.2	Esquema de las dimensiones del reactor.	89
Figura 4.3	Esquema de las dimensiones del fondo cónico del reactor.	90
Figura 4.4	Esquema de la chaqueta del reactor.	91
Figura 4.5	Vista superior y frontal del reactor.	92
Figura 4.6	Esquema de los soportes de los reactores.	93
Figura 4.7	Diferentes calores involucrados en el balance de calor del reactor.	93
Figura 4.8	Sistema de reactores para la producción de Biodiesel en dos etapas.	96
Figura 4.9	Diseño de Box-Behnken para tres factores.	98
Figura 5.1	Densímetro utilizado para efectuar la medición de la densidad relativa en el biodiesel. Escala de 0.820-0.880.	134
Figura 5.2	Viscosímetro utilizado para la determinación de la viscosidad del biodiesel.	137
Figura 5.3	Diagrama de flujo de Tratamiento de Glicerina.	155
Figura 5.4	Proceso de Remoción de Metanol.	156
Figura 5.5	Esquema del sistema de reactores utilizado para la producción de biodiesel.	161
Figura 5.6	Esquema del las piezas del sistema de reactores utilizado para la producción de biodiesel.	165
Figura A 2.1	Esquema del reactor diseñado por Mike Pelly para la elaboración de biodiesel.	177
Figura A 2.2	Esquema del reactor diseñado por Aleks Kac.	178
Figura A 2.3	Esquema del reactor casero elaborado para la producción de biodiesel.	179
Figura A 2.4	Esquema del equipo diseñado por Ian para la elaboración de biodiesel.	180
Figura A 3.1	Aspecto ideal que puede presentar una placa tras el desarrollo de la cromatografía en capa fina.	182

Figura A 4.1	Esquema de las principales fases de la metodología de respuesta. (Prat Albert, 2000).	195
Figura A 4.2	Esquema de Estrategia de Primer Orden. (Prat Albert, 2000).	196

INDICE DE GRÁFICOS

Contenido		Página
Gráfico 3.1	Ácidos Grasos con respecto al tiempo a temperatura de 40°C.	52
Gráfico 3.2	Regresión Lineal a temperatura de 40°C.	53
Gráfico 3.3	Concentración de Ácidos Grasos respecto al tiempo a temperatura de 45°C.	56
Gráfico 3.4	Regresión Lineal a temperatura de 45°C.	57
Gráfico 3.5	Concentración de Ácidos Grasos respecto al tiempo a temperatura de 50°C.	59
Gráfico 3.6	Regresión Lineal a temperatura de 50°C.	60
Gráfico 3.7	Concentraciones de Ácidos Grasos respecto al tiempo a las tres temperaturas.	61
Gráfico 3.8	Regresión Lineal a diferentes temperaturas.	62
Gráfico 3.9	Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 45°C.	70
Gráfico 3.10	Regresión Lineal a temperatura de 45°C.	71
Gráfico 3.11	Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 50°C.	73
Gráfico 3.12	Regresión Lineal a temperatura de 50°C.	74
Gráfico 3.13	Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 55°C.	76
Gráfico 3.14	Regresión Lineal a temperatura de 55°C.	77
Gráfico 3.15	Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo diferentes temperaturas.	78
Gráfico 3.16	Regresión Lineal a todas las temperaturas.	79
Gráfico 4.1	Diagrama de Pareto estandarizado para los datos de conversión de Ácidos Grasos.	104
Gráfico 4.2	Diagrama de Pareto estandarizado para los efectos más representativos para los datos de conversión.	106
Gráfico 4.3	Gráfica de probabilidad normal de los datos de conversión.	109

Gráfico 4.4	Gráfica de los efectos principales.	110
Gráfico 4.5	Gráfica de interacción de los efectos.	110
Gráfico 4.6	Gráfica de residuales.	111
Gráfico 4.7	Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a Catalizador = 0.0.	111
Gráfico 4.8	Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a RPM = 0.0.	112
Gráfico 4.9	Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a Temp = 0.0.	113
Gráfico 4.10	Gráfica de variación de las RPM.	114
Gráfico 4.11	Diagrama de Pareto estandarizado para los datos de Rendimiento.	120
Gráfico 4.12	Diagrama de Pareto estandarizado para los efectos más representativos para los datos de Rendimiento.	123
Gráfico 4.13	Gráfica de probabilidad normal de los datos de Rendimiento.	125
Gráfico 4.14	Gráfica de los efectos principales.	126
Gráfico 4.15	Gráfica de interacción de los efectos.	126
Gráfico 4.16	Gráfica de residuales.	127
Gráfico 4.17	Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a Catalizador = 0.0.	128
Gráfico 4.18	Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a RPM = 0.0.	129
Gráfico 4.19	Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a Temp = 0.0.	130
Gráfico 4.20	Gráfica de variación de las RPM.	131
Gráfico 4.21	Gráfica de variación del Catalizador.	131
Gráfico A 5.1	Variación de la temperatura para la prueba # 1.	209
Gráfico A 5.2	Variación de la temperatura para la prueba # 2.	210

INDICE DE TABLAS

Contenido	Página
Tabla 1.1 Características del Biodiesel según aspectos ambientales, económicos y mecánicos.	8
Tabla 1.2 Características Típicas del Biodiesel y del Diesel del petróleo.	9
Tabla 1.3 Composición Química (%) de los diferentes tipos de grasas.	16
Tabla 1.4 Valor Energético.	16
Tabla 1.5 Características de la Grasa de Pollo utilizada para la producción de Biodiesel.	19
Tabla 1.6 Materias primas usadas en la producción de biodiesel.	30
Tabla 2.1 Tipos de Reactores.	33
Tabla 2.2 Parámetros de Dimensionamiento de los Reactores Químicos.	38
Tabla 3.1 Caracterización de Grasa de Pollo.	42
Tabla 3.2 Resultados de Familiarización.	47
Tabla 3.3 Observaciones efectuadas en las experimentaciones variando la concentración de oleína y estearina.	48
Tabla 3.4 Resultados de variación de temperatura.	49
Tabla 3.5 Condiciones de Trabajo a temperatura de 40°C.	50
Tabla 3.6 Datos Experimentales a temperatura de 40°C.	51
Tabla 3.7 Resultados obtenidos a temperatura de 40°C.	51
Tabla 3.8 Condiciones de Trabajo a temperatura de 45°C.	54
Tabla 3.9 Datos Experimentales Etapa Acida a temperatura de 45°C.	54
Tabla 3.10 Resultados Obtenidos a temperatura de 45°C.	55
Tabla 3.11 Condiciones de Trabajo a temperatura de 50°C.	58
Tabla 3.12 Datos Experimentales a temperatura de 50°C.	58
Tabla 3.13 Resultados Obtenidos a temperatura de 50°C.	59

Tabla 3.14	Valores de las contantes de equilibrio a diferentes temperaturas.	62
Tabla 3.15	Valores utilizados para la gráfica de regresión lineal. . . .	62
Tabla 3.16	Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 45°C.	70
Tabla 3.17	Resultados Obtenidos a temperatura de 45°C.	71
Tabla 3.18	Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 50°C.	73
Tabla 3.19	Resultados Obtenidos a temperatura de 50°C.	74
Tabla 3.20	Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 55°C.	76
Tabla 3.21	Resultados Obtenidos Grafico a temperatura de 55°C. . .	77
Tabla 3.22	Resultados de cálculos obtenidos a todas las temperaturas.	79
Tabla 4.1	Determinación de los diferentes tiempos que se incluyen en el tiempo de residencia para un Reactor Discontinuo. .	84
Tabla 4.2	Tiempos de reacción para la etapa de Esterificación.	85
Tabla 4.3	Tiempos de reacción para la tapa de Transesterificación.	86
Tabla 4.4	Volumen de Reactor para la Etapa de Esterificación.	87
Tabla 4.5	Volumen de Reactor para la Etapa de transesterificación.	87
Tabla 4.6	Dimensiones del cilindro del reactor.	89
Tabla 4.7	Dimensiones del fondo cónico del reactor.	90
Tabla 4.8	Magnitudes de los calores involucrados en el balance de calor del sistema de los reactores.	94
Tabla 4.9	Materiales utilizados en la construcción del sistema de reactores.	95
Tabla 4.10	Diseño de Box-Behnken para tres factores.	98
Tabla 4.11	Factores y niveles considerados en las experimentaciones de la Etapa 1.	99
Tabla 4.12	Diseño de Box-Behnken para los tres factores y tres niveles evaluados en la etapa de Esterificación.	100
Tabla 4.13	Resultados obtenidos del desarrollo de las pruebas de la Etapa 1.	101

Tabla 4.14	Análisis de Varianza para la Conversión de Ácidos Grasos.	102
Tabla 4.15	Coeficientes de Regresión para la Conversión.	104
Tabla 4.16	Análisis de Varianza para la Conversión.	105
Tabla 4.17	Coeficientes de Regresión para la Conversión	110
Tabla 4.18	Resultados Estimados para la Conversión.	112
Tabla 4.19	Trayectoria del ascenso más pronunciado de la conversión.	113
Tabla 4.20	Factores óptimos de operación.	114
Tabla 4.21	Tabla de valores óptimos de operación para la Primera Etapa de reacción.	115
Tabla 4.22	Factores y niveles considerados en las experimentaciones de la Etapa 2.	115
Tabla 4.23	Diseño de Box-Behnken para los tres factores y tres niveles evaluados en la etapa de Transesterificación.	116
Tabla 4.24	Resultados obtenidos del desarrollo de las pruebas de la Etapa 2.	117
Tabla 4.25	Análisis de Varianza para el Rendimiento.	118
Tabla 4.26	Coeficientes de Regresión para el Rendimiento.	120
Tabla 4.27	Análisis de Varianza para el Rendimiento.	121
Tabla 4.28	Coeficientes de Regresión para el Rendimiento.	123
Tabla 4.29	Resultados Estimados para el Rendimiento.	124
Tabla 4.30	Trayectoria del ascenso más pronunciado del Rendimiento.	124
Tabla 4.31	Factores óptimos de operación.	130
Tabla 4.32	Tabla de valores óptimos de operación para la Segunda Etapa de reacción.	132
Tabla 5.1	Comparaciones Densidades de la muestras de Biodiesel a partir de Grasa de Pollo.	135
Tabla 5.2	Comparación de Densidad obtenida de Biodiesel Elaborado a partir de grasa de Pollo.	136
Tabla 5.3	Viscosidad del Biodiesel de Grasa de Pollo.	138
Tabla 5.4	Comparación de Densidad Obtenida de Biodiesel Elaborado a partir de grasa de Pollo.	139

Tabla 5.5	Incremento en la temperatura con respecto al tiempo, de las muestras de metil ester de grasa de pollo.	140
Tabla 5.6	Resultados de las pruebas del poder calorífico de las muestras de biodiesel de grasa de pollo.	140
Tabla 5.7	Comparación entre poder calorífico de biodiesel de grasa de pollo y diesel fósil.	141
Tabla 5.8	Datos obtenidos Cromatografía de Capa Fina Prueba 1. .	142
Tabla 5.9	Datos obtenidos Cromatografía de Capa Fina Prueba 2. .	145
Tabla 5.10	Datos obtenidos Cromatografía de Capa Fina Prueba 3. .	147
Tabla 5.11	Disposición de residuos.	152
Tabla A 4.1	Resumen de todos los valores calculados para etapa de esterificación.	189
Tabla A 4.2	Resumen de todos los valores generados a partir de los cálculos anteriores para esta etapa de transesterificación.	190
Tabla A 5.1	Tiempo de residencia en función de la temperatura etapa 1.	213
Tabla A 5.2	Tiempo de residencia en función de la temperatura etapa 2.	213
Tabla A 5.3	Tiempo de residencia en función de la temperatura etapa 1.	216
Tabla A 5.4	Tiempo de residencia en función de la temperatura etapa 2.	216

RESUMEN

El sistema más habitual de transformación de los aceites vegetales y grasas animales es a través de un proceso de combinación con alcohol (etílico o metílico) y una base (hidróxido de sodio o hidróxido de potasio) como catalizador; produciéndose un compuesto que se puede utilizar directamente en un motor diesel sin modificar, obteniéndose glicerina como subproducto y decantando para su separación.

El proceso de producción de biodiesel se basa en la reacción de transesterificación del aceite. Los aceites están compuestos principalmente por moléculas denominadas triglicéridos, las cuales se componen de tres cadenas de ácidos grasos unidas a una molécula de glicerol

En el proceso de elaboración de biodiesel, es importante conocer como varían los diferentes parámetros, a medida se lleva a cabo la reacción de producción de biodiesel, para realizar las modificaciones pertinentes en las condiciones de operación en favor de la obtención del producto deseado, es por ello, que la etapa de tratamiento químico de un proceso, es la más significativa.

El diseño óptimo de un proceso químico, no se basa solo en el costo mínimo del reactor; el diseño más adecuado debe considerar la economía global del proceso, tomando en cuenta el costo de los materiales del reactor y el tratamiento requerido por los materiales que entran y salen del proceso.

Para el diseño de reactores químicos, se debe disponer de información, conocimientos y experiencia en diferentes campos: termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transferencia de calor, transporte de materia y economía. La Ingeniería de las Reacciones Químicas es la síntesis de todos estos factores con el objeto de diseñar, de modo adecuado, un reactor químico (Torres, 2005).

La cinética química de las reacciones de producción de biodiesel y los medios más comunes de producir el biodiesel, sigue siendo polémica. Debido a que la elaboración de este se ha centrado en encontrar el mejor ajuste de datos empíricos a los modelos simples del orden de la reacción. Algunos de estos resultados son contradictorios. Aun no se ha referido el desarrollo de un modelo cinético basado en los mecanismos químicos.

El método Acido-Básico indica el uso de reacciones de esterificación y transesterificación a las cuales se debe desarrollar de manera científica, las ecuaciones de velocidad, aplicado a la materia prima de trabajo.

Los efectos como temperatura, velocidad de agitación, y la relación de alimentación del catalizador influyen directamente en el proceso productivo, por ello es necesaria su identificación. Así como también se consideran tres niveles de intensidad diferentes para cada uno de estos efectos lo que indica que el experimento más adecuado es un diseño factorial 3^3 , con una cantidad de pruebas a realizar de 30; investigando otra alternativa que se aplique al diseño de experimento que se ajuste a nuestro estudio se encuentra los "Diseños de Box-Behnken", que es más acorde con la disposición de pruebas a realizar.

INTRODUCCION

Se le llama Biocombustible a un combustible de origen biológico obtenido de manera renovable a partir de restos orgánicos. En la actualidad se busca sustituir los combustibles fósiles por aquellos que provoquen poco o nulo efecto ambiental; así como también presenten la característica de ser renovables.

Entre los biocombustible que actualmente se conocen y se está produciendo para ser utilizados se tienen el Bioetanol, la Biomasa, y el Biodiesel. La producción de la mayoría de estos biocombustibles se efectúa sin la realización de un mayor estudio y análisis para la obtención de los mejores resultados a partir de las materias primas seleccionadas.

La Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM: American Society for Testing and Materials) define al biodiesel como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de insumos grasos renovables, como los aceites vegetales o grasas animales.

La elección de la materia prima, a utilizar en la producción de biodiesel es fundamental, para elegir la metodología de la producción. Las materias primas se dividen en dos grupos aquellas con bajo contenido de acidez y aquellas que presentan valores elevados; como lo es para nuestro caso, la grasa de Pollo presenta un al alto grado de acidez.

El proceso para la producción de biodiesel a partir de grasa de pollo, está basado en las reacciones de Esterificación y Trasesterificación de la grasa (Método Acido-Base), ya que el porcentaje de acidez inicial de la grasa de pollo es de 74.5 % (material de alta acidez). Este proceso productivo depende de muchos factores influyentes, los cuales es necesario identificar y considerar su efecto, para trabajar en condiciones óptimas.

Dentro de los efectos que resultan significativos en el proceso productivo se tienen: temperatura, relación de alimentación de catalizador y la agitación que se le brinde al sistema reaccionante.

En el diseño de reactores químicos, es necesario conocer información sobre el tipo de reacción que se efectúa; así como también el comportamiento de esta; para ello es necesario poseer conocimientos de termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transferencia de calor, transporte de materia y economía.

La producción de biodiesel a gran escala se ha desarrollado, con la falta de un modelo cinético definido; lo cual ayuda a obtener la mayor eficiencia de la reacción, así como también optimizar las materias primas y sus productos.

La investigación científica de la velocidad de las reacciones involucradas en la elaboración de Combustibles Alternativos, a partir de materias primas disponibles en El Salvador, es una posibilidad de impulsar la utilización de materias primas residuales, y de esta manera aprovechar los desechos de las industrias.

Esta investigación se enfoca en el aspecto de la velocidad de reacción para producir biodiesel a partir de grasa de pollo y como a partir de los datos que se recolecten se diseña y construye un sistema de reactores para producir biodiesel y por último por medio de una metodología de análisis estadístico se buscan las condiciones óptimas de operación del sistema.

OBJETIVOS

General:

- Efectuar el diseño de ingeniería a nivel de laboratorio, del proceso químico para la producción de biodiesel a partir de grasa de pollo y construir el prototipo para llevar a cabo dicho proceso.

Específicos:

- ✓ Identificar la metodología que mejor se adapte para producir biodiesel a escala de laboratorio.
- ✓ Determinar la ecuación de velocidad y las variables que intervienen en el proceso cinético para la producción de biodiesel.
- ✓ Dimensionar el reactor según las variables a las que se les dará seguimiento en el proceso de reacción.
- ✓ Construir el reactor a escala de laboratorio que sea adecuado para las pruebas.
- ✓ Evaluar el rendimiento de la metodología en el equipo construido.
- ✓ Optimizar las variables de la metodología aplicada en el equipo construido.
- ✓ Diseñar el Proceso Químico para la producción de Biodiesel a nivel de laboratorio.
- ✓ Evaluar la calidad del biodiesel producido.
- ✓ Elaborar un manual de operación y mantenimiento del equipo para su posterior uso en el Laboratorio de la Planta Piloto de Ingeniería Química.

CAPITULO I: BIOCOMBUSTIBLES

Los combustibles en la actualidad, están tomando un gran auge, debido a los altos costo que presentan los combustibles de origen fósil. Para la producción de los Biocombustibles se cuenta con una gran diversidad de materias primas a las cuales es conveniente evaluar su naturaleza y características propias. De estos factores dependerá el método utilizado para la producción de Biodiesel.

1.1. BIOCOMBUSTIBLES.

Etimológicamente la palabra Biocombustibles se refiere a un combustible de origen biológico. Al mismo tiempo dentro de esta definición se incluye el petróleo, debido a que procede de restos fósiles de seres que vivieron hace millones de años. Pero se tiende a definir como Biocombustible a un combustible de origen biológico obtenido de manera renovable a partir de restos orgánicos.

Se cree que los biocombustibles, pueden sustituir a los combustibles fósiles más tradicionales, en virtud de su bajo o nulo deterioro ambiental y sus características de renovación. Entre los principales tipos de biocombustibles podemos incluir los siguientes:

a. El Bioetanol (Cardona, 2006) es un alcohol producido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en la remolacha, maíz, cebada, trigo, caña de azúcar, sorgo u otros cultivos energéticos, que mezclado con la gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a la gasolina pero con una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión.

El Bioetanol ofrece diversas posibilidades de mezclas para la obtención de biocombustibles con los siguientes nombres y propiedades:

- § **E5:** Significa una mezcla del 5% de Bioetanol y el 95% de Gasolina normal. Esta es la mezcla habitual y mezcla máxima autorizada en la actualidad por la regulación europea, sin embargo, es previsible una modificación de la normativa europea que aumentará este límite al 10%.
- § **E10:** Significa una mezcla del 10% de bioetanol y el 90% de gasolina normal. Esta mezcla es la más utilizada en EE.UU. Diferentes estudios constatan que los vehículos actuales toleran sin problemas mezclas hasta el 10% de bioetanol y los beneficios para el medioambiente son significativos, los motores de los vehículos no requieren ninguna modificación e incluso produce la elevación del un octano en la gasolina mejorando su resultado y obteniendo una notable reducción en la emisión de gases contaminantes.
- § **E85:** Una mezcla del 85% de bioetanol y 15 % de gasolina es utilizada en vehículos con motores especiales. En EE.UU. las marcas más conocidas ofrecen vehículos adaptados a estas mezclas. También se comercializan, en algunos países (EE.UU., Brasil, Suecia) los llamados vehículos de combustibles flexibles con motores adaptados que permiten una variedad de mezclas.
- § **E95 y E100:** Mezclas hasta el 95% y 100% de bioetanol son utilizadas en algunos países como Brasil con motores especiales.
- § **E-DIESEL:** El Bioetanol permite su mezcla con gasoil utilizando un aditivo solvente y produciendo un biocombustible diesel el E-Diesel, con muy buenas características en cuanto a combustión y reducción de contaminación ofreciendo así otras alternativas al bioetanol en el campo de los vehículos Diesel. El E-Diesel ya se comercializa con éxito en EE.UU. y Brasil, España y Europa.
- § **ETBE:** No se comercializa como un biocombustible, sino que se utiliza como un aditivo de la gasolina. El ETBE (etil ter-butyl eter) se obtiene por síntesis del

bioetanol con el isobutileno, subproducto de la destilación del petróleo. El ETBE posee las ventajas de ser menos volátil y más miscible con la gasolina que el propio etanol y, como el etanol, se aditiva a la gasolina en proporciones del 10-15%. La adición de ETBE o etanol sirve para aumentar el índice de octano de la gasolina, evitando la adición de sales de plomo.

b. La Biomasa (Ballesteros, 2006) es uno de los primeros recursos energéticos utilizados por el ser humano, y todavía en la actualidad es uno de los más necesarios para una importante cantidad de población mundial. La energía de la biomasa es aquella que se produce a partir de productos vegetales y sus derivados. El concepto abarca principalmente leña, desechos forestales (aserrín, virutas) y agrícolas (residuos de cosechas); también se consideran biomasa los papeles, cartones y similares.

La disponibilidad de una biomasa (renovable) que pueda utilizarse con fines energéticos posee dos soluciones principales: la biomasa de origen residual y la procedente de cultivos energéticos.

§ **Biomasa de origen residual:** Puede definirse como el conjunto de materiales biomásicos generados en las actividades de producción, transformación y consumo, que en el contexto en el que se generan no tienen valor económico. La biomasa residual dependiendo de su origen puede clasificarse en: residuos agrícolas, forestales, ganaderos y agroindustriales.

§ **Cultivos energéticos:** Son cultivos específicos dedicados exclusivamente a la producción de energía. Estos cultivos, a diferencia de los agrícolas tradicionales, tienen como características principales su gran productividad de biomasa y su elevada rusticidad, expresada en características tales como resistencia a la sequía, a las enfermedades, vigor, precocidad de crecimiento, capacidad de rebrote y adaptación a terrenos marginales. Entre los cultivos energéticos se puede incluir cultivos tradicionales (cereales, caña de azúcar,

semillas oleaginosas) y otras no convencionales (cynara, pataca, sorgo dulce) que están siendo objeto de numerosos estudios para determinar sus necesidades de cultivo.

c. El Biodiesel (Cardona, 2006), se obtiene a partir del procesamiento de aceites vegetales tanto usados y reciclados como aceites obtenidos de semillas oleaginosas de cultivos energéticos como girasol, colza, soja. El Biodiesel mezclado con diesel normal genera unas mezclas que se pueden utilizar en todos los motores diesel sin ninguna modificación de los motores, obteniendo rendimientos muy similares con una menor contaminación.

El Biodiesel ofrece diversas posibilidades de mezclas para la obtención de biocombustibles con los siguientes nombres y propiedades:

§ **B20:** El biocombustible **B20** significa una mezcla del 20% de Biodiesel y el 80% de diesel normal. El B20 es la mezcla de biocombustible de Biodiesel más utilizada en EE.UU. y en otros países se comercializa con amplia aceptación tanto el **B20** como el **B100**.

§ **B100:** El biocombustible **B100** significa biodiesel al 100% sin mezcla alguna con diesel normal. Es un producto 100% ecológico con altas reducciones de emisiones nocivas a la atmósfera. Su único inconveniente es que los motores de vehículos antiguos (al parecer anteriores a 1994) es preciso reemplazar los conductos de goma del circuito del combustible por otros de materiales, debido a que el biodiesel ataca a la goma, aunque hay varios estudios que indican que no es necesaria ninguna modificación en los motores.

1.1.1. Ventajas del uso de los Biocombustibles. (Ballesteros, 2006)

Dentro de las ventajas atribuidas al uso de los biocombustibles se mencionan:

- a. No incrementan los niveles de CO₂ en la atmósfera, con lo que se reduce el peligro del efecto invernadero.
- b. Proporcionan una fuente de energía reciclable y, por lo tanto, inagotable.
- c. Revitalizan las economías rurales, y generan empleo al favorecer la puesta en marcha de un nuevo sector en el ámbito agrícola.
- d. Se podrían reducir los excedentes agrícolas que se han registrado en las últimas décadas.
- e. Se mejora el aprovechamiento de tierras con poco valor agrícola y que, en ocasiones, se abandonan por la escasa rentabilidad de los cultivos tradicionales.
- f. Se mejora la competitividad al no tener que importar fuentes de energía tradicionales.

1.1.2. Desventajas del uso de los Biocombustibles.

El uso de biocombustibles presenta las siguientes desventajas:

- a. El costo de producción de los biocombustibles casi dobla al del de la gasolina o gasóleo (sin aplicar impuestos). Por ello, no son competitivos sin ayudas públicas.
- b. Se necesitan grandes espacios de cultivo, dado que del total de la plantación sólo se consigue un 7% de combustible.
- c. Potenciación de monocultivos intensivos, con el consiguiente uso de pesticidas y herbicidas.
- d. El BIOcombustible precisa de una transformación previa compleja. Además, en los bioalcoholes, la destilación provoca, respecto a la gasolina o al gasóleo, una mayor emisión en dióxido de carbono.
- e. Su uso se limita a un tipo de motor de bajo rendimiento y poca potencia.

1.2. BIODIESEL.

El biodiesel es un combustible renovable derivado de aceites vegetales o grasas animales. La Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM: American Society for Testing and Materials) define al biodiésel como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de insumos grasos renovables, como los aceites vegetales o grasas animales.

El término *bio* hace referencia a su naturaleza renovable y biológica; mientras que *diésel* se refiere a su uso en motores de este tipo. Como combustible, el biodiésel puede ser usado en forma pura o mezclado con diésel de petróleo obteniendo rendimientos muy similares con una menor contaminación. (Leone, Et. Al., 2002)

El sistema más habitual de transformación de los aceites vegetales y grasas animales es a través de un proceso de combinación con alcohol (etílico o metílico) y una base (hidróxido de sódico o hidróxido de potasio) como catalizador; produciéndose un compuesto que se puede utilizar directamente en un motor diesel sin modificar, obteniéndose glicerina como subproducto y decantando para su separación.

La diferencia del diesel del petróleo y del biodiesel es que el biodiesel es un recurso renovable, y crea menos contaminación que el primero, pues aunque el biodiesel emite casi la misma cantidad de dióxido de carbono que los combustibles fósiles, el CO₂ emanado por este, es vuelto a fijar por la masa vegetal a través del proceso de la fotosíntesis. De esta forma, se produce un "ciclo de carbono", que hace que el CO₂ quemado y liberado a la atmósfera, vuelva a ser fijado y el ciclo tenga como resultado un balance cero, en lo que a emisiones se refiere, no habiendo acumulación de gases.

El ciclo descrito contrasta notoriamente con lo que sucede con la emisión de CO₂ producido por la quema de los combustibles fósiles. En este proceso el carbono

liberado, fijado hace miles de millones de años, es quemado y vuelto a liberar, causando la acumulación de los mismos en la atmósfera, el efecto invernadero y el calentamiento global.

1.2.1. Reseña Histórica.

El conocimiento sobre biodiesel no se considera novedad, y es así como se presenta a continuación el desarrollo en el tiempo:

- § **Fines del Siglo XIX:** Rudolf Diesel (1858-1913) un ingeniero alemán, inventa el motor de combustión que utiliza fuel oil y a partir de allí implementó tempranas versiones de una máquina que utilizaba aceite de maní como energía.
- § **1970:** El biodiesel se desarrolló de forma significativa a raíz de la crisis energética y el elevado costo del petróleo.
- § **1982:** En Austria y Alemania, se llevaron a cabo las primeras pruebas técnicas con este combustible vegetal.
- § **1985:** En Silberberg (Austria) se construyó la primera planta piloto productora de biodiesel a partir de las semillas de colza o canola.
- § **En la actualidad:** Países como Alemania, Austria, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Malasia y Suecia son pioneros en la producción, ensayo y uso de biodiesel en automóviles. (Ballesteros, 2006). El único combustible alternativo que puede utilizarse directamente en cualquier motor diesel, sin requerir ningún tipo de modificación es el Biodiesel.

1.2.2. Características del Biodiesel.

El biodiesel cuenta con diferentes características clasificadas desde el punto de vista ambiental, económico y mecánico, las cuales se resumen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Características del Biodiesel según aspectos ambientales, económicos y mecánicos.

ASPECTOS	CARACTERÍSTICAS
Ambientales	<ul style="list-style-type: none"> § Proviene de un recurso renovable. § Es biodegradable. Estudios de evolución de CO₂ (pruebas de biodegradabilidad), llevados a cabo por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA: Environmental Protection Agency), demostraron que el biodiesel puro, tiene un 84.4% de biodegradabilidad, mientras que el aceite diesel presentó un 18.2%. (Cardona, 2006) § Es menos contaminante que el gasoil mineral. § Reduce partículas (smoke) en más de un 50% y las emisiones de CO₂. § Está libre de sulfuro, benceno y aromatizantes potencialmente cancerígenos. § Posee productos derivados del residuo de su proceso como glicerina y fertilizantes orgánicos.
Económicos	<ul style="list-style-type: none"> § La producción de biodiesel tiene importantes incentivos y exenciones fiscales en el ámbito nacional e internacional. § El Protocolo de Kyoto financia la inversión otorgando “créditos de carbono” a quienes logren reducir las emisiones de CO₂. § Da independencia a la indisponibilidad y variación de precios del diesel fósil. § Es menos contaminante que el gasoil mineral. § Es un combustible seguro en su manejo y almacenamiento. § Utiliza las mismas instalaciones que las empleadas para el diesel fósil. § Posibilita su propia producción en ciclo completo (cosecha de oleaginosas – prensado de aceite – producción de biodiesel) reduciendo costos e intermediarios. § La comercialización de sus subproductos (extracto de soja, girasol, etc. como base para alimento balanceado para ganado) constituye un negocio, rentable y permite diversificar riesgos.

Tabla 1.1. Características del Biodiesel según aspectos ambientales, económicos y mecánicos.

Continuación.

ASPECTOS	CARACTERÍSTICAS
Mecánicos	§ Incrementa la eficiencia y duplica la durabilidad del motor, mejorando su ignición y lubricidad.
	§ Alto punto de destello aproximadamente 130 °C (Diesel fósil aproximadamente 70 °C).
	§ Posee un importante poder lubricante, por lo que puede ser considerado un aditivo para mejorar la lubricidad. Además, el gasoil sin azufre pierde cualidades lubricantes y para suplir dicha falencia, deben usarse aditivos.
	§ Es importante indicar que motor que funciona con Biodiesel, no emana humo negro del escape.

En la Tabla 1.2 se elabora una comparación de las especificaciones de las características típicas del biodiesel y del diesel del petróleo.

Tabla 1.2. Características Típicas del Biodiesel y del Diesel del petróleo.

Datos físico - químicos	Biodiesel	Diesel
Composición combustible	Ester metílico ac. Grasos C ₁₂ -C ₂₂	Hidrocarburo C ₁₀ -C ₂₁
Poder calorífico inferior, kcal/kg (aprox.)	9500	10800
Viscosidad cinemática, cst (a 40°C)	3.5 – 5.0	3.0 – 4.5
Peso específico, g/cm ³	0.875 – 0.900	0.850
Azufre, % P	0	0.2
Punto ebullición, °C	190 - 340	180 - 335
Punto inflamación, °C	120 - 170	60- 80
Punto escurrimiento, °C	-15 / +16	-35 / -15
Número cetanos	48 - 60	46
Relación estequiométrica Aire/comb. p/p	13.8	15

Fuente: Babcock, (2006)

1.2.3. Parámetros y Especificaciones de la Calidad del Biodiesel. (Biodiesel Argentina, 2007)

Los factores que determinan que el biodiesel cumpla con las especificaciones de calidad son:

- § La calidad de la materia prima, que se enfoca sobre todo en el origen del aceite, el cual, debe ser altamente refinado, superdesgomado, seco y neutralizado.
- § El control y verificación del proceso productivo.

De estos factores se observa la necesidad de contar con Normas Nacionales e Internacionales, que regulen el cumplimiento de los valores de los parámetros de calidad, ya que, el biocombustible, para ser utilizado en reemplazo del gasoil o como aditivo del mismo, debe asegurar un buen comportamiento en los motores.

Los motores que utilicen biodiesel no requieren modificación alguna, solo modelos anteriores a 1998 en los cuales se les cambian los conductos de goma por un material más resistente, debido al alto poder solvente del metil éster que diluye esas gomas. También tiene un alto poder detergente.

La Sociedad Americana de Ensayos y Materiales, para asegurar el correcto funcionamiento de los combustibles, ha especificado distintas pruebas que se detallan a continuación:

a. Punto de destello (Flash Point).

El punto de destello es la temperatura más baja en la cual un líquido puede formar una mezcla que combustiona con el aire cerca de la superficie del líquido. Cuanto más bajo es el punto de destello, más fácil es encender el material. Resulta importante por los requerimientos legales en lo que respecta a la seguridad en el manejo y almacenamiento del mismo.

b. Punto de enturbiamiento (Cloud Point).

Se define así el comportamiento del combustible en condiciones climáticas a baja temperatura reconociéndose los grados a partir de los cuales comienzan a formarse dentro del combustible, pequeños cristales.

c. Viscosidad.

Para algunos motores la especificación de un mínimo de viscosidad que puede generarse debido a la pérdida de potencia por parte de la bomba inyectora y pérdidas de combustible en el inyector, puede llegar a ser un gran beneficio.

Por cuestiones de diseño y tamaño de los motores, y las características propias del sistema de inyección resulta necesario un límite admisible máximo que el del gas oil, por lo que las mezclas de este último con Biodiesel, reducen la viscosidad del mismo.

d. Sulfuros.

Afectan principalmente el desenvolvimiento de los sistemas de control de emisiones. Los efectos de la presencia de sulfuros pueden variar considerablemente dependiendo en gran medida de las condiciones de operación.

e. Cenizas Sulfatadas.

La formación de cenizas puede presentarse en tres formas diferentes:

- § Sólidos abrasivos.
- § Jabones metálicos solubles.
- § Catalizador remanente.

Es importante rescatar que los sólidos abrasivos y el catalizador remanente pueden provocar un desgaste prematuro del inyector, la bomba inyectora, pistones y aros y la formación de depósitos en el motor.

f. Corrosión al Cobre.

Es importante ya que indica la presencia de ácidos o contenido de sulfuros que puedan provocar corrosión en el motor.

g. Residuo Carbonoso.

Es un indicador de la tendencia del combustible a formar depósitos de carbono.

h. Número Ácido.

Determina el nivel de ácidos grasos libres que se encuentran en el combustible. Los depósitos y la corrosión se evitan con la eliminación de los mismos.

i. Número de Cetanos.

Para evaluar la calidad de ignición del combustible y la presencia de humos negros y rudeza de marcha, es imprescindible observar el número de cetanos. El requerimiento de mayor o menor número de cetanos depende por un lado del diseño, tamaño, variación de carga y velocidad y por otro lado de las condiciones atmosféricas.

j. Glicerina Libre.

Un alto contenido de la misma dentro del combustible bloquea los inyectores y obstruye los conductos del mismo combustible.

k. Glicerina Total.

Es una señal del total de glicerina en el combustible, tanto libre como no libre. Si su nivel es bajo, asegura que ha habido una alta conversión de aceites o grasas en esteres monoalquílicos. Si su nivel de mono-, di- y triglicéridos es alto, puede bloquear los inyectores y afectar la performance en climas fríos.

En la producción de biodiesel es necesario el desarrollo de normas confiables que aseguren su uso y se presenten parámetros técnicos del producto.

Dentro de las normas elaboradas en las Naciones Desarrolladas podemos nombrar:

- § Austria: ORORM C 1190
- § Alemania: DIN V51606
- § EE.UU.: ASTM PS121

Estos países han establecido normas similares para el Biodiesel con especificaciones particulares, como por ejemplo, la cuantificación de glicerol.

La normativa europea tiene la particularidad de incluir el número de Yodo, ya que generalmente, en dicho continente se utiliza aceite de colza en la fabricación de Biodiesel. El valor máximo aceptable es de 115 que excluiría al aceite de soja y sus esteres, puesto que estos exceden dicho límite. (Ballesteros, 2006)

En países como EE.UU. y las Naciones Europeas, la legislación regula el contenido de azufre en gasoil llevándolo a niveles cercanos a cero para un futuro no muy lejano. En Europa se ha establecido el uso obligatorio del 5% de Biodiesel como aditivo del gasoil mineral, el cual llevaría al 10 % para el año 2010.

Esta decisión se fundamenta en la comprensión de que el Biodiesel es menos contaminante ya que no contiene aromáticos polinucleares, el contenido de combustible no quemado presente en los gases de escape es menor como así también el material particulado y los aldehídos.

1.3. MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

De manera general hablar de Biodiesel, es referirse a esteres de alquilo menores (metilo y etilo) de ácidos grasos de cadena par, que en general van del Carbono 4 al Carbono 24. La razón de esto es la naturaleza de la materia prima utilizada para su producción; es decir grasas y aceites de origen animal y vegetal.

La biosíntesis en animales y plantas produce cadenas carbonadas de número par de carbonos con la mencionada longitud de cadena. Pueden además encontrarse aceites poliinsaturados, como el de lino, o más bien saturados como el aceite de coco.

Las materias primas que se pueden emplear en la obtención de biodiesel son muy variadas y pueden clasificarse en (De Blas, et. al., 2003):

- a. Aceites vegetales.
- b. Grasas animales y mezclas.

1.3.1. Aceites Vegetales. (Cardona,2006)

Los aceites vegetales, son la principal fuente de grasas y aceites utilizados en la preparación de alimentos y en la fabricación de jabón, aceites lubricantes especiales y aceites empleados en productos cosméticos al igual que las grasas animales. Los aceites son extraídos de variedades de semillas y frutos oleaginosos, algunas plantas se cultivan exclusivamente por el aceite que se extrae de sus semillas y frutos de uso alimenticio, mientras que otras constituyen también importantes cultivos industriales, como en los casos del algodón y el lino, que se cultivan para la obtención de fibras textiles.

La recolección de semillas y frutos oleaginosos es una parte importante de la economía agrícola de muchos países. Algunas de las plantas que se cultivan para la obtención de aceite se dan sólo en regiones tropicales (por ejemplo, el cocotero y la palma), otras en regiones mediterráneas (como el olivo), mientras que otras se desarrollan en regiones templadas (maíz, colza, girasol y soja o soya).

La mayoría de los aceites vegetales son ricos en ácidos grasos mono o poliinsaturados, y por ello son considerados ingredientes deseables en la dieta, en sustitución de las grasas animales, más ricas en ácidos grasos saturados, como la mantequilla, la manteca y el sebo.

El aceite se obtiene, en primer lugar, por prensado de las semillas ricas en contenido graso. El aceite que todavía permanece en las semillas tras el proceso de prensado se obtiene por extracción mediante un disolvente orgánico; los residuos que quedan, ricos en proteínas, son un valioso alimento para el ganado (torta de semillas oleaginosas). Tanto los aceites de presión como de extracción pueden sufrir un proceso posterior de refinado para mejorar sus características organolépticas. La producción de aceite a partir de los frutos es similar.

Los aceites de origen vegetal pueden ser de los siguientes tipos: (Cardona, 2006)

- § Aceites de semillas oleaginosas alternativas: Brassica carinata, Camelina sativa, Poganus
- § Aceites de semillas oleaginosas: girasol, colza, soja y coco.
- § Aceites de frutos oleaginosos: palma.
- § Aceites de semillas oleaginosas modificadas genéticamente: Aceite de girasol de alto oleico.
- § Aceites vegetales de final de campaña: Aceite de oliva de alta acidez.

1.3.2. Grasas Animales y mezclas.

Las grasas de origen animal incluyen la mantequilla, el aceite de pescado, la grasa de pollo, la manteca, el sebo y sus mezclas correspondientes. Su composición media en ácidos grasos, valoración energética y otras características químicas importantes se muestran de la tabla 1.3 y 1.4.

En la tabla 1.3 se define la composición química de los diferentes tipos de grasas de origen animal entre las cuales están: sebo, manteca, grasa mezcla, pollo y mantequilla; a la vez, se muestran los porcentajes de ácidos grasos en cada una de estas, también se contemplan algunas características fisicoquímicas de cada una de las grasas.

Tabla 1.3. Composición Química (%) de los diferentes tipos de grasas.

GRASAS DE ORIGEN ANIMAL						
Perfil Ac. Grasos (% Grasa verdadera)		SEBO	MANTECA	GRASA MEZCLA	POLLO	MANTEQUILLA
	C<14	tr.	tr.	tr.	tr.	12,5
Mirístico	C14:0	3,2	1,6	2,1	1,0	11,3
Palmítico	C16:0	24,8	23,4	23,5	21,0	27,5
Palmitoleico	C16:1	3,2	3,1	3,6	5,4	3,1
Esteárico	C18:0	21,3	13,3	15,0	7,1	10,6
Oleico	C18:1	38,3	42,4	42,5	41,0	26,4
Linoleico	C18:2	2,0	10,5	>7,5	20,5	2,2
Linolénico	C18:3	tr.	1,0	1,0	1,6	tr.
	C _{>=20}	tr.	1,6	<2,0	1,8	2,0
Características						
Índice Yodo		45	62	>55	77	32
Título		46	39	<45	32	37
Ind. Saponificación		198	197	197	197	225
Saturad./Insaturad.		1,32	0,57	0,69	0,45	1,86

Fuente: FEDNA, (2003)

En la tabla 1.4 se muestran los diferentes valores energéticos de cada tipo de grasa, caracterizándola en función del origen animal, ya sea precedente de rumiante, porcino, aves, conejos o caballos.

Tabla 1.4. Valor Energético (kcal/kg).

RUMIANTES						
	EM	UFI	UFc	ENI	ENm	ENc
SEBO	6050	2,80	2,76	4840	4600	4720
MANTECA	6160	2,85	2,81	4930	4685	4830
GRASA MEZCLA	6010	2,78	2,74	4800	4570	4710
GRASA POLLO	6070	2,81	2,77	4855	4610	4760
MANTEQUILLA	5925	2,74	2,70	4740	4500	4645
ACEITE						
PESCADO	5680	2,63	2,60	4550	4320	4460
OLEINA						
PESCADO	5120	2,37	2,34	4100	3900	4020

Fuente: FEDNA, (2003)

Tabla 1.4. Valor Energético (kcal/kg). *Continuación.*

	PORCINO		AVES		CONEJOS	CABALLOS
	ED	EM	EMAn		ED	ED
			pollitos <20 d	broilers/ponedoras		
SEBO	8050	7500	7100	8000	7300	8000
MANTECA	8300	7750	7800	8550	7700	8100
GRASA MEZCLA	8100	7560	7000	8100	7400	7910
GRASA POLLO	8550	7950	8000	8800	8250	8310
MANTEQUILLA	8850	8250	7200	7900	8000	8730
ACEITE						
PESCADO	7900	7350	7700	8500	7100	7200
OLEINA						
PESCADO	7350	6830	6300	7600	6100	6150

Fuente: FEDNA, (2003)

Las grasas animales se clasifican en:

- § Grasas poliinsaturadas (origen marino).
- § Grasas insaturadas (grasa de aves).
- § Grasas moderadamente insaturadas (manteca porcina).
- § Grasas saturadas (sebo vacuno).
- § Mezclas que se componen de todas las anteriores.

Para valorar una grasa se toman en cuenta los siguientes criterios:

- a. Calidad química intrínseca que engloba el grado de humedad, impurezas, insaponificables, peróxidos, fracción no eluible, polímeros de ácidos grasos, sustancias extrañas, tóxicos, etc.
- b. Composición y valor nutricional, que están compuestos por contenido en energía bruta, porcentaje de triglicéridos, composición y riqueza en ácidos grasos esenciales, etc.
- c. Especie destino.
- d. Precio ofertado.

1.3.3. Grasa de Pollo.

La grasa de pollo, se considera dentro del tipo de grasas insaturadas, ya que está compuesta por ácidos grasos insaturados como el oleico, linoleico y el palmitoleico, y son grasas líquidas a temperatura ambiente.

La grasa de pollo ofertada en el mercado, se recicla por separado del resto de los subproductos de aves gracias al mayor tamaño de sus mataderos. Su contenido en linoleico varía entre 16 y 25%, en función de la alimentación de las aves previo al sacrificio.

Las grasas de pollo son un potencial a la hora de producir fuentes alternativas de energía, su composición las hace un material que puede ser biocombustible, por sus altos componentes energéticos. Además de su bajo costo, son renovables y por conferir mejores propiedades al comportamiento en frío del biodiesel de grasa.

Dentro de este trabajo, es importante caracterizar la grasa de pollo en cuanto a la producción de biodiesel, ya que es la materia prima con la que se trabajará.

La grasa de pollo, posee un alto porcentaje de acidez, y debido a esto no se puede realizar el proceso de catálisis alcalina para la elaboración de Biodiesel de forma directa. Para este caso, los procesos involucran la combinación de catálisis ácida y catálisis alcalina.

De acuerdo a reportes técnicos, por cada kilogramo de grasa de pollo se produce un litro de biodiesel; en un frigorífico pequeño, de 1.000 aves diarias, se pueden lograr 4.3 toneladas de grasa, las cuales al final quedan en 4.300 litros de biodiesel. Cada pollo produce en promedio 90 gramos de grasa.

En las plantas de sacrificio de pollos se obtienen dos tipos de grasas:

- a. La refinada es aquella que sale de la manteca que tiene adherida el canal del pollo y que los campesinos llaman “injundia o infundia”. Utilizada para consumo humano y representa el 7% de cada pollo, que al final pueden quedar 80 gramos por ave.

- b. La grasa de lavadura, que es la que se obtiene cuando el canal del pollo es sometido ha lavado para su preparación final. Esas aguas, llevan mucha grasa y tienen que ser procesadas para evitar que contaminen las corrientes de agua. Por pollo se obtienen entre 7 y 10 gramos. Esa grasa se destina a la alimentación de animales.

En la tabla 1.5 se presenta un resumen de las características que se buscan en la grasa de pollo que será utilizada para fabricar biodiesel.

Tabla 1.5. Características de la Grasa de Pollo utilizada para la producción de Biodiesel.

<i>Parámetro</i>	<i>Grasa de Pollo</i>
% de Humedad	1
Índice de Acidez	65
Índice de Yodo	77
Índice de Peroxido (meq/Kg)	<10
Índice de Refracción	1468
Índice de Saponificación	197
Saturado / insaturado	0.45

Fuente: Vargas, (2007)

De acuerdo a estudios se ha observado que la grasa de pollo presenta 67.2 % de ácidos grasos insaturados; presenta consistencia plástica y de buen esparcimiento a la temperatura de 10°C y una relación lineal entre la consistencia y el contenido de grasa sólida. La alta concentración de oleínas (>84 %) sugiere la posibilidad de su aplicación como aceite de fritura (Dalla Costa, Et. Al., 2006)

En la actualidad la materia prima a utilizar depende esencialmente del método empleado en la producción de Biodiesel, debido a que un factor esencial a considerar

es la acidez que presente la materia prima, y esta es brindada por los ácidos grasos libres.

La utilización de aceites usados de cocina y grasa de animales presenta como ventajas el hecho de aprovechar residuos o materia prima subutilizada, que por tanto son de muy bajo valor económico, en comparación con los aceites vegetales.

Los combustibles basados en grasa de pollo se queman mejor, generan menos partículas, lubrican y limpian objetos como los cilindros, pistones y líneas de combustible (Babcok, 2006)

1.4. FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL (Turner, 2005)

El Biodiesel es un combustible hecho de la grasa. Puede ser producido del aceite vegetal, aceite o grasa animal. Cualquier aceite vegetal virginal o el aceite vegetal usado se puede utilizar para hacer combustible de calidad. Las grasas se convierten al biodiesel con una reacción química que implica un alcohol y un catalizador.

1.4.1 Bloques de Construcción Química

Es instructivo pensar en la química del biodiesel en términos de los bloques de construcción, que abarcan las moléculas más grandes implicadas en las reacciones de producción de biodiesel. Los ácidos grasos son un componente del aceite y del biodiesel. En términos químicos, son ácidos carboxílicos los cuales se muestran en la figura 1.1.

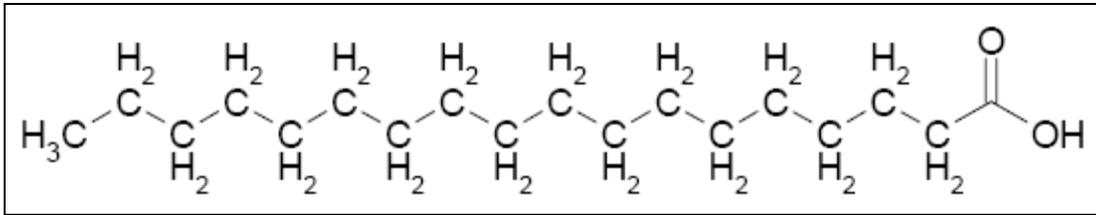


Figura 1.1. Estructura molecular idealizada de un ácido graso.

Los ácidos grasos que no están enlazados a otra molécula se conocen como ácidos grasos libres. Cuando estos reaccionan con una base, un ácido graso pierde un átomo del hidrógeno para formar el jabón.

La figura 1.2 muestra la estructura molecular del jabón que es la sal de un ácido graso.

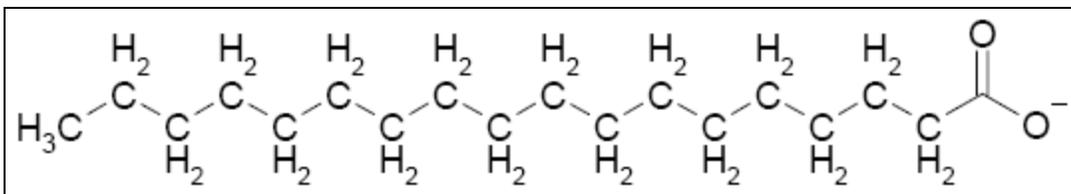


Figura 1.2. Estructura molecular del jabón.

Los ácidos grasos verdaderos varían en el número de los átomos de carbono, y en el número de enlaces dobles. El glicerol, un componente del aceite vegetal y un subproducto de la producción del biodiesel, en la figura 1.3 se muestra la estructura del glicerol.

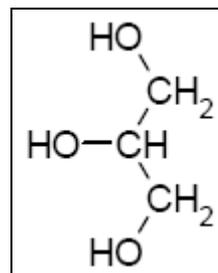


Figura 1.3. Estructura molecular del glicerol.

Los alcoholes son compuestos orgánicos de la forma R-OH, donde R es un hidrocarburo. Los alcoholes típicos usados en la producción de biodiesel son metanol, etanol, 1-propanol, y 1-butanol y su estructura se muestra en la figura 1.4.

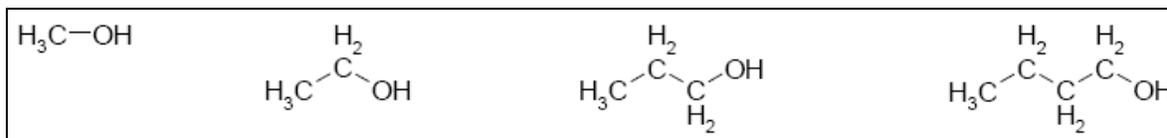


Figura 1.4. Estructura molecular del metanol, del etanol, de 1-propanol, y de 1-butanol.

De éstos, el metanol es el más usado comúnmente para hacer biodiesel. El etanol se obtiene fácilmente de las azúcares de la planta, mientras que el metanol se produce comúnmente del gas natural. El etanol es más difícil de utilizar porque fácilmente forma emulsiones, haciendo la separación de productos finales más difícil. Esto es especialmente verdadero si se utiliza aceite usado.

La transesterificación a veces es llamada alcoholólisis, o especificando el alcohol, por los nombres correspondientes tales como metanólisis o etanólisis. Químicamente, el biodiesel es un éster alquil de un ácido graso, su estructura dependiendo del alcohol que se use se muestran en la figura 1.5.

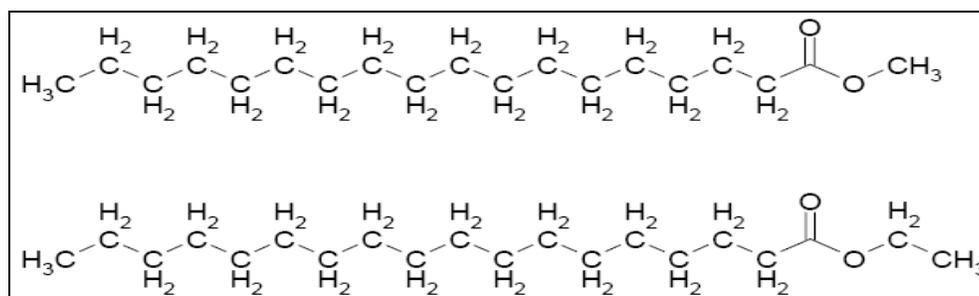


Figura 1.5. Moléculas de Biodiesel. Arriba un éster metílico; abajo, un éster etílico.

La forma de un éster es mostrada en la figura 1.6.

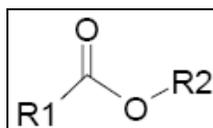


Figura 1.6. Forma del compuesto de éster.

El éster del biodiesel contiene una cadena del ácido graso en un lado, y un hidrocarburo llamado un alcano en el otro. Así, el biodiesel es un éster alquil del ácido graso. Generalmente, la forma del alcano se especifica, como en "éster metílico" o "éster etílico".

Los aceites y grasas son una mezcla de muchos compuestos, sobre todo triglicéridos y ácidos grasos libres. Un triglicérido es un tri-éster del glicerol y de tres ácidos grasos y su estructura se muestra en la figura 1.7.

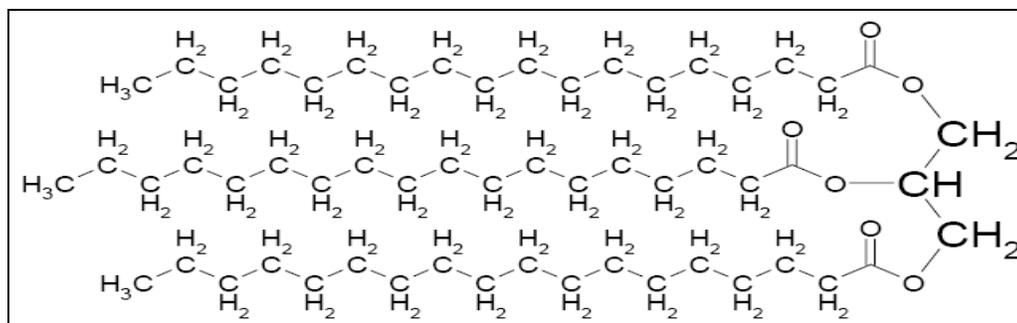


Figura 1.7. Estructura molecular de un triglicérido.

El aceite virgen contiene un porcentaje bajo de ácidos grasos libres (AGL). El aceite vegetal usado contiene una cantidad más alta de AGL porque el proceso de freimiento, rompe las moléculas del triglicérido. El diesel de petróleo y el biodiesel son ambas mezclas de compuestos orgánicos. La molécula idealizada del petróleo es cetano, una parafina pura. Comparados al cetano, los ésteres alquil son algo más

largos, y lo más importante, contienen dos átomos de oxígeno. La figura 1.8 muestra la molécula de cetano y la compara contra la del etil éster.

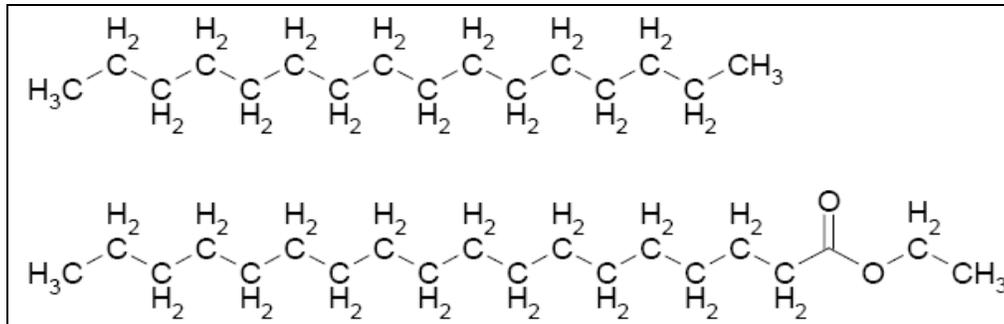
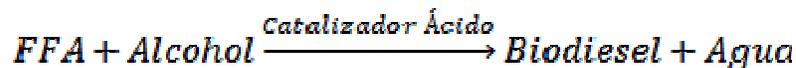


Figura 1.8. Molécula de cetano, arriba, versus etil éster, abajo.

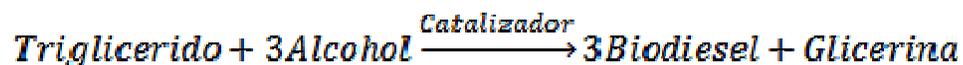
Puesto que la combustión es una reacción de oxidación, el valor calorífico del cetano, que no contiene ningún átomo de oxígeno, es más alto que el del biodiesel. Por esta razón, los motores diesel que funcionan con el biodiesel experimentan una pérdida de energía en el orden del 5%.

Las formas principales de producir el biodiesel son: la esterificación de ácidos grasos libres y la transesterificación de triglicéridos.

La reacción de esterificación de los ácidos grasos libres es:



La reacción de transesterificación de triglicéridos es como sigue:



La reacción asociada de esterificación catalizada por ácido requiere solamente cerca de dos horas para terminar. Una estrategia combinada llamada proceso de dos

etapas se puede utilizar para maximizar la cantidad de biodiesel producida, mientras que reduce al mínimo la cantidad de jabón producida. La primera fase es esterificación catalizada en medio ácido de los ácidos grasos libres. Esta es seguida por la transesterificación catalizada en medio básico. Este acercamiento es especialmente eficaz para aceites vegetales de desecho y grasas animales, que tienen alto contenido de ácido graso libre.

En la primera reacción, se crea un nuevo éster, debido a esto se llama esterificación. En la segunda reacción, un tri-éster se convierte a tres esteres individuales, debido a esto es el término de transesterificación.

Las reacciones del transesterificación se pueden llevar a cabo con un catalizador básico, ácido, o enzimático. La reacción con un catalizador básico tarda cerca de una hora en temperatura ambiente, compite con la reacción de saponificación, que orienta los mismos reactivos así como cualquier ácido graso libre hacia la formación de jabón. La transesterificación con catalizador ácido y enzimático requiere de tres a cuatro días para terminar. La reacción catalizada por ácido también requiere calor; no hay reacción de saponificación que compita con las reacciones con catalizador ácido y enzimático. De hecho, incluso los ácidos grasos libres son convertidos al biodiesel por la esterificación.

1.5. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

El proceso de producción de biodiesel se basa en la reacción de transesterificación del aceite. Los aceites están compuestos principalmente por moléculas denominadas triglicéridos, las cuales se componen de tres cadenas de ácidos grasos unidas a una molécula de glicerol.

La transesterificación consiste en reemplazar el glicerol por un alcohol simple, como el metanol o el etanol, de forma que se produzcan ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos. Este proceso permite disminuir la viscosidad del aceite, la cual es

principalmente ocasionada por la presencia de glicerina en la molécula. La alta viscosidad del aceite impide su uso directo en motores diésel, desventaja que se supera mediante este proceso. Para lograr la reacción se requieren temperaturas entre 40 y 60°C, así como la presencia de un catalizador, que puede ser la soda o potasa cáustica (NaOH o KOH, respectivamente). (Leone, Et. Al., 2002)

Existen básicamente dos métodos de producción de Biodiesel que son: (Othmer, 2006)

- a. Método Base – Base
- b. Método Acido – Base

1.5.1. Método Base-Base.

Este método consiste en dos etapas alcalinas; en la primera se mezcla el aceite y el metóxido, para formar biodiesel y glicerina; cuando esta ha llegado al equilibrio se debe retirar la glicerina (debido a que la reacción es irreversible, tiende a los reactivos). Luego que se ha retirado la glicerina se adhiere más metóxido lo que hace que la reacción no tienda a los reactivos sino a los productos.

La glicerina que se forma en la segunda reacción es una masa gelatinosa. Sobre la capa de glicerina se forma una fina capa de cera de color cremoso, que no se debe mezclarse con el biodiesel; debido a que la cera atasca los inyectores.

1.5.2. Método Acido-Base.

Según estudios realizados anteriormente (Pisarello, M. L., et. al., 2006) para obtener el mayor rendimiento de aprovechamiento de la materia prima de alta acidez se plantea que se haga una metodología de dos etapas, en donde la primera es una etapa de disminución del grado de acidez y dando como producto biodiesel y la segunda es la transformación de los triglicéridos a biodiesel. Por tanto la metodología

de producción de biodiesel que se estudiará tomará como base la consideración de realizarlo en dos etapas las cuales se describirán con más detalles a continuación:

- Primera Etapa: Esterificación.
- Segunda Etapa: Transesterificación.

a. Esterificación.

La formación de ésteres ocurre a través de una reacción de condensación conocida como esterificación. Esta requiere dos reactivos, un ácido carboxílico (ácido graso) y un alcohol. La reacción de esterificación es catalizada en medio ácido y procede de manera lenta en ausencia de ácidos fuertes como ácido sulfúrico, ácido fosforico y ácido clorhídrico. La ecuación de una reacción de esterificación se muestra en la figura 1.9.

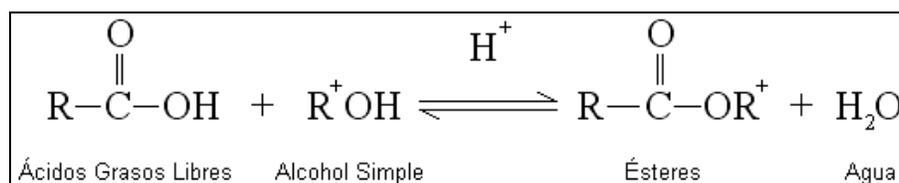


Figura 1.9. Ecuación de Reacción de Esterificación.

b. Transesterificación.

Es una reacción de un lípido con alcohol para formar éster y glicerol. Es en principio la acción de un alcohol la que desplaza a otro del éster, esto se refiere al termino alcoholisis. La reacción química de transesterificación se muestra en la figura 1.10.

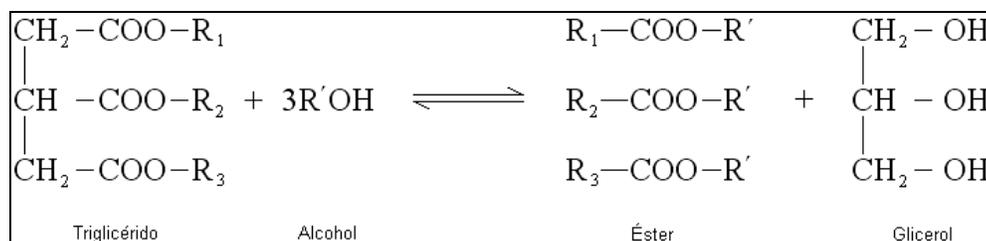


Figura 1.10. Ecuación de Reacción de Transesterificación.

La reacción es reversible y se ocupa alcohol en exceso para forzar el equilibrio del lado de los productos. La proporción molar de alcohol a triglicérido, es una de las variables más importantes que afectan al rendimiento de Éster.

Estequiométricamente, la reacción de transesterificación necesita una proporción molar de alcohol a triglicérido de 3:1. La proporción molar está asociada con el tipo de catalizador. En general se puede decir que mayores proporciones molares dan por resultado una mayor tasa de conversión en un tiempo más corto. En base a los resultados obtenidos en varios aceites con diferentes proporciones, la proporción comúnmente aceptada es 6:1

1.5.3. Proceso de Producción de Biodiesel a partir de materiales de alta acidez.

(Querini, 2006)

La producción de biodiesel a partir de materias primas de alta acidez, utiliza una técnica factible y económica, incluyendo emprendimientos en baja escala. Esto abre una oportunidad para un gran número de pequeñas y medianas empresas, así como para productores agropecuarios que deseen producir su propio combustible disponiendo de una amplia gama de posibles materias primas.

Existen opciones para producir el biodiesel con costos competitivos, en unidades de producción de baja escala, a partir de materias primas alternativas de menor valor, y en general de mayor acidez. Estos materiales de menor valor económico son por ejemplo aceite usado de cocina, grasas ácidas, grasas marrones, grasa de pollo, etc.

Debido a su alta acidez, no pueden ser usados en el proceso de catálisis alcalina. Estos procesos involucran la combinación de catálisis ácida y catálisis alcalina, que permite aprovechar materiales de bajo valor con alto rendimiento.

En la primera etapa, la materia prima, compuesta de ácidos grasos y triglicéridos (aceite o grasa), reacciona con metanol y ácido sulfúrico como catalizador. Esta

etapa, puede requerir más de un paso de reacción, dependiendo de la acidez inicial del material.

Una vez que se logra reducir la acidez a valores inferiores a 2, se puede proceder con la catálisis alcalina convencional. En la primera etapa, se transforman los ácidos grasos en biodiesel, y en la segunda los triglicéridos en biodiesel. En la figura 1.11 se muestra la secuencia operativa para la producción de biodiesel a partir de materias primas de alta acidez.

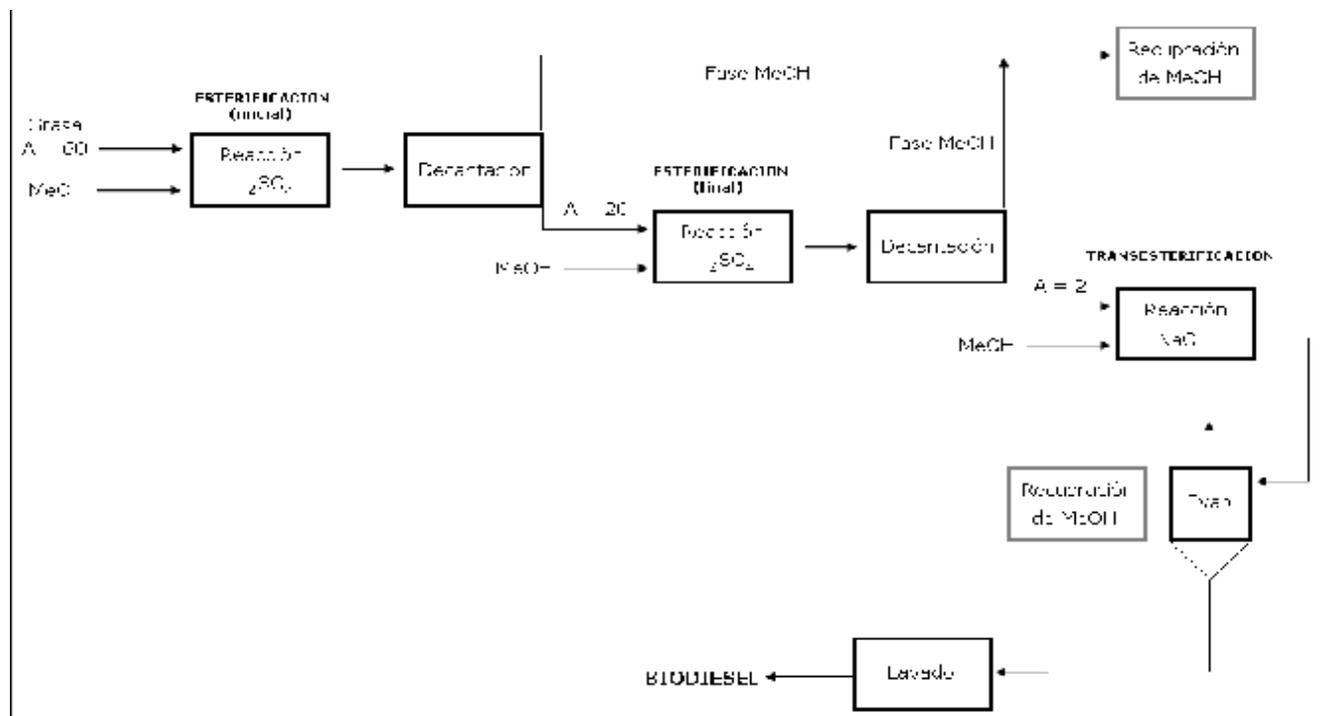


Figura 1.11. Diagrama de flujo, para la producción de biodiesel a partir de materiales de alta acidez.

El diseño del proceso para la producción de biodiesel a partir de grasa de pollo para el desarrollo de los experimentos de este trabajo, se muestra en la Figura 1.12.

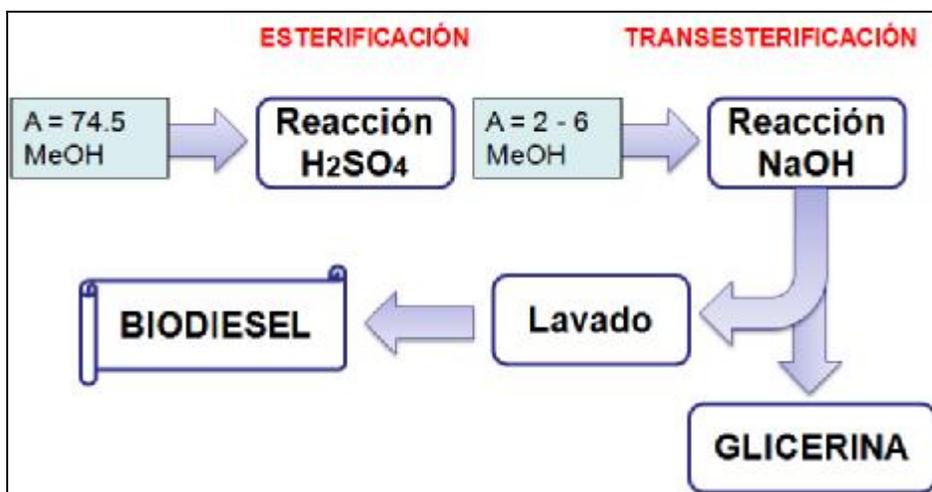


Figura 1.12. Diagrama de flujo, para la producción de biodiesel a partir de grasa de pollo.

En la tabla 1.6 se muestran algunas de las materias primas que se transformaron en biodiesel, y la acidez inicial de las mismas.

Tabla 1.6. Materias primas usadas en la producción de biodiesel.

<i>Materia Prima</i>	<i>Acidez Inicial</i>
Aceite de coco	12
Grasa Vacuna	17
Ac. Soja usado	15
Oleínas	55
Grasa de Pollo	65
Desgomado Ac. soja	65
Desgomado girasol	65
Aceite Algodón	16
Aceite Maní	10

Fuente: (Querini, 2006)

CAPITULO II: REACTORES Y FUNDAMENTOS DE TEORÍA CINÉTICA QUÍMICA.

En el diseño de reactores es importante tener conocimientos, no solamente básicos de la reacción que se efectúa, debido a que ésta información no es suficiente, para ello es necesario, conocer la cinética química que rige la reacción química, las fases involucradas, temperaturas, etc., y de esta forma, tomar la decisión del tipo de reactor más adecuado a utilizar.

2.1. CINÉTICA QUÍMICA.

En el proceso de elaboración de biodiesel, es importante conocer como es la variación de diferentes parámetros, a medida de que se lleva a cabo la reacción de producción de biodiesel, porque de esta manera, se realizan modificaciones en las condiciones de operación en favor de la obtención del producto deseado, es por esto, que la etapa de tratamiento químico de un proceso, es la más significativa del proceso, ya que económicamente decide la posibilidad del mismo.

El diseño óptimo de un sistema reaccionante, no se basa solo en el costo mínimo del reactor; el diseño más adecuado debe considerar la economía global del proceso, tomando en cuenta el costo de los materiales del reactor y el tratamiento requerido por los materiales que salen del proceso.

Para el diseño de reactores químicos, se debe disponer de información, conocimientos y experiencia en diferentes campos: termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transferencia de calor, transporte de materia y economía. La Ingeniería de las Reacciones Químicas es la síntesis de todos estos factores con el objeto de diseñar, de modo adecuado, un reactor químico (Torres, 2005).

Una razón importante del estudio de la cinética química, por parte del ingeniero químico es:

“El ingeniero químico ha de conocer la cinética de la reacción para poder diseñar, operar y controlar el equipo en que se ha de efectuar una reacción química a una escala técnica”.

Una *reacción química* puede definirse como la transformación que ocurre por un reordenamiento o redistribución de átomos para formar nuevas moléculas.

La *cinética química* es el estudio de los procesos de velocidad de una reacción química, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de su magnitud (Levenspiel, 1995).

2.2. GENERALIDADES EN EL DISEÑO DE REACTORES.

El reactor químico es la pieza del equipo en la cual toma lugar la conversión de materia prima en un producto deseado, volviéndose de esta forma el componente irremplazable de cualquier proceso químico. Se debe seleccionar la configuración y el modo de operación de un reactor que permita la obtención de máximos beneficios en cuanto a la coacción de las compras de materias primas y los costos del producto terminado, entre los costos de capital y de operación, condiciones de seguridad y requerimientos de control ambiental (Levenspiel, 1995).

Los pasos básicos para el diseño técnico de un reactor químico son (Torres, 2005):

- a. Hacer decisiones preliminares en cuanto al método de operación y al tipo de reactor. Este paso es imposible si no se llevan a cabo cálculos de funcionamientos para diversos tipos de reactores.
- b. Evaluar el funcionamiento del reactor.

Para el diseño del reactor adecuado, deberán conocerse los siguientes factores:

- Tipo de reacción
- Rango de temperaturas
- Velocidad de producción
- Transferencia de calor
- Factores ambientales
- Factor rentabilidad
- Fases involucradas
- Presión de operación
- Corrosividad
- Grado de seguridad requerido
- Factor economía

2.2.1. Tipos de Reactores.

Se ha desarrollado una clasificación completa de los tipos de reactores que se utilizan en el desarrollo de las reacciones químicas, en la tabla 2.1, se plantean los diferentes tipos considerando la operación que se lleva a cabo, la geometría del reactor, la temperatura de operación y el número de fases que se encuentran en contacto en el transcurso de la reacción química.

Tabla 2.1. Tipos de Reactores.

CLASIFICACIÓN SEGUN	TIPOS DE REACTORES
GEOMETRÍA	<p>a. Forma de tanques: Los reactores discontinuos o semicontínuos, por lo general se construyen en forma de tanques provistos de agitador. Las tres dimensiones del reactor suelen ser semejantes, con el objeto de obtener un buen grado de mezclado y una distribución de temperatura uniforme y un menor consumo de materiales en su construcción.</p>
	<p>b. Forma tubular: Los reactores continuos, pueden tener la forma de tanque o estar diseñados también en forma tubular. Los reactores tubulares se construyen ya sea de un solo tubo continuo o varios tubos en paralelo. Los reactivos entran por un extremo del reactor y el producto sale por el otro, con una variación continua en la composición de la mezcla de reacción entre estos dos puntos. La transferencia de calor hacia el reactor o desde éste, se logra por medio de una camisa o un diseño de tubos y carcasa.</p>

Tabla 2.1. Tipos de Reactores. *Continuación.*

CLASIFICACIÓN SEGUN	TIPOS DE REACTORES
TIPO DE OPERACIÓN	<p>a. Reactor discontinuo: Durante la operación no existe intercambio de materia con el exterior. Se alimentan los reactantes de una vez y cuando la reacción se ha efectuado, se retira todo el contenido del reactor. En este sistema, la temperatura, presión y composición pueden variar a lo largo del tiempo de operación. Es sencillo y necesita un equipo experimental reducido; por lo tanto, es el ideal para los estudios de cinética de reacción a escala experimental. Industrialmente se emplea cuando se han de tratar pequeñas cantidades de sustancias.</p>
	<p>b. Reactor de flujo estacionario o continuo: La alimentación de los reactantes y la salida de los productos se hace en forma ininterrumpida. Las variables del sistema (cuando el reactor alcanza el estado estacionario) son independientes del tiempo. Si el reactor es de tipo tubular, la variable independiente es la longitud del mismo a lo largo de la cual pueden existir variaciones de temperatura, presión y composición.</p>
	<p>c. Reactor semicontínuo: Alguno de los reactantes o productos se alimentan o extraen continuamente mientras que el resto permanece en el reactor. Es un sistema flexible pero más difícil de analizar que los otros dos tipos.</p>
TEMPERATURA O AMBIENTE EXPERIMENTAL	<p>a. Isotérmico: Se mantiene la temperatura constante durante la reacción, de manera que será necesario añadir o eliminar calor al reactor, según la reacción sea endotérmica o exotérmica, respectivamente.</p>
	<p>b. Adiabático: Supone aislamiento total del reactor con el medio exterior; las variaciones de temperatura dentro del reactor, vienen determinadas por el calor de reacción.</p>
	<p>c. No isotérmicos: Una cantidad de calor se añade o elimina del reactor de manera que la temperatura no permanece constante durante el transcurso de la reacción.</p>

Tabla 2.1. Tipos de Reactores. *Continuación.*

CLASIFICACIÓN SEGUN	TIPOS DE REACTORES
NÚMERO DE FASES EN CONTACTO	<p>a. Reactor de lecho: Que pueden ser de lecho fijo o fluidificado. Ejemplo: reacciones catalíticas gas sólido en las que el sólido es el catalizador y el empaque.</p>
	<p>b. Reactor de fase de burbuja: Aquí se tienen reacciones de gas-líquido en las que se hace reaccionar un reactivo gaseoso a través de un líquido con el que puede reaccionar, porque el líquido tiene catalizador disuelto no volátil u otro reactivo. El producto se puede sacar del reactor en la corriente gaseosa.</p>
	<p>c. Reactor de lecho con escurrimiento: Es un reactor con catalizador como lecho fijo, los reactivos pueden ser dos fluidos parcialmente miscibles.</p>
	<p>d. Reactor de lecho con carga móvil: Una fase fluida pasa arriba a través de un lecho formado por sólidos. El sólido se alimenta en la parte superior del lecho, se mueve hacia debajo de la columna de manera cercana al flujo de un reactor de tubo y se saca por la parte inferior.</p>

2.2.2. Ecuaciones Básicas de Diseño de Reactores.

Las ecuaciones de balance de masa y energía, se consideran en el diseño de un reactor. Con el balance de masa, se describe la velocidad de transformación química de varios componentes en lo que respecta a una expresión de la velocidad específica, de la velocidad de flujo de la alimentación y el volumen del reactor, determinando la composición de la mezcla de reacción. Del balance de energía, se derivan la velocidad de generación o absorción de calor expresada como una función de la velocidad de reacción y varias propiedades termodinámicas del sistema de reacción.

a. Balance de Materia.

El principio de conservación de la masa para cualquier reactor exige que la masa de la especie i del sistema de un elemento de volumen obedezca el siguiente enunciado, en donde la figura 2.1 es un esquema gráfico del balance de materia.

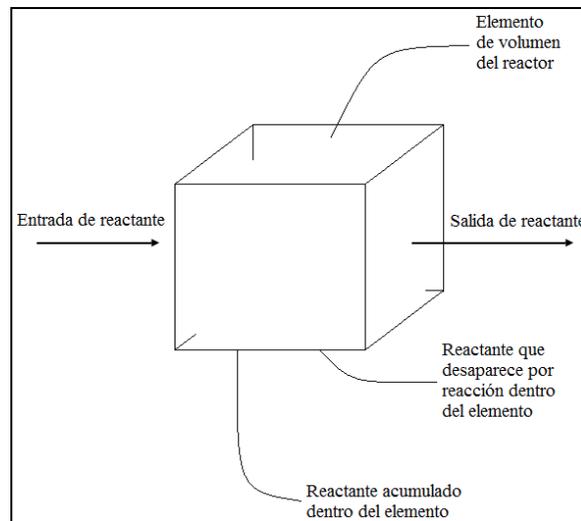


Figura 2.1. Balance de materia para un elemento de volumen del reactor.

$$\begin{aligned}
 \left(\text{Caudal o velocidad de} \right. \\
 \left. \text{alimentación de } i \text{ al} \right. \\
 \left. \text{elemento de volumen} \right) &= \left(\text{Caudal o velocidad de} \right. \\
 \left. \text{salida de } i \text{ del elemento} \right. \\
 \left. \text{de volumen} \right) + \left(\text{Caudal o velocidad de} \right. \\
 \left. i \text{ transformado por} \right. \\
 \left. \text{reacción química en el} \right. \\
 \left. \text{elemento de volumen} \right) + \\
 \left(\text{Caudal o velocidad de} \right. \\
 \left. \text{acumulación de } i \text{ en el} \right. \\
 \left. \text{elemento de volumen} \right)
 \end{aligned}$$

2.1

Cuando la composición en el reactor es uniforme (independiente de la posición), el balance de materia puede hacerse refiriéndolo a todo el reactor.

Cuando la composición es no uniforme, el balance de materia ha de referirse a un elemento diferencial de volumen y después se efectuara la integración extendida a todo el reactor para las condiciones apropiadas de flujo y concentración.

b. Balance de Energía.

El balance de energía es más significativo para el caso de operaciones isotérmicas, ya que definen los niveles de transferencia de calor necesarios para obtener la operación, mientras que en operaciones no isotérmicas debe considerarse junto a la ecuación de balance de materia para definir el funcionamiento del reactor.

El balance de energía del elemento de volumen se muestra en la figura 2.2 y sigue el enunciado que esta a continuación.

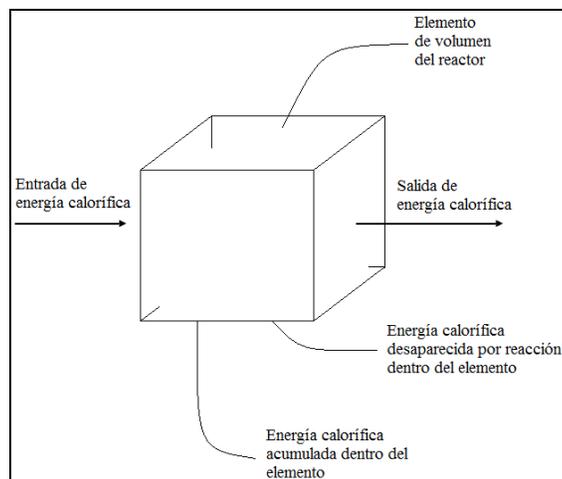


Figura 2.2. Balance energético para un elemento de volumen del reactor.

$$\left(\begin{array}{l} \text{Efectos de energía por} \\ \text{la entrada de materia} \\ \text{al elemento de volumen} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Efectos de energía por la} \\ \text{transferencia de materia} \\ \text{hacia afuera del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Energía transferida desde} \\ \text{los alrededores al elemento} \\ \text{de volumen por calentamiento} \\ \text{o interacciones de trabajo} \end{array} \right)$$

(Acumulación de energía en el elemento de trabajo)

2.2

En este balance también se puede considerar a un elemento de volumen diferencial del reactor o a todo el reactor, según las circunstancias.

2.2.3. Parámetros de Dimensionamiento de los Reactores Químicos.

Para establecer las ecuaciones de funcionamiento de un reactor químico, se deben determinar los parámetros de dimensionamiento que se mencionan en la tabla 2.2:

Tabla 2.2. Parámetros de Dimensionamiento de los Reactores Químicos.

PARAMETRO	DEFINICIÓN	ECUACIÓN
Velocidad Espacial	Para reacciones homogéneas se define como el recíproco del tiempo espacial, esto da como resultado el número de volúmenes de alimentación en condiciones determinadas igual al volumen del reactor que pueden tratarse en la unidad de tiempo medidas en volúmenes de reactor.	$S = \frac{1}{t} = \frac{u_o}{V_R}$ <p>S: Velocidad espacial V_R: Volumen del reactor u_o: Caudal volumétrico de la alimentación.</p>
Tiempo Espacial	Este es un concepto útil para reactores de flujo continuo y se define como el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en condiciones determinadas. Para cálculos de funcionamiento, es usualmente conveniente seleccionar las condiciones de referencia como aquellas que prevalecerá a la entrada del sistema reactor.	$t = \frac{1}{s} = \frac{V_R}{u_o}$ <p>τ: Tiempo espacial V_R: Volumen del reactor u_o: Caudal volumétrico de la alimentación</p>

Tabla 2.2. Parámetros de Dimensionamiento de los Reactores Químicos. *Continuación.*

PARAMETRO	DEFINICIÓN	ECUACIÓN
<p>Tiempo de Residencia</p>	<p>Se refiere a la longitud de tiempo que un elemento de fluido en proceso gasta en el reactor, para cualquier proceso.</p> <p>Para un <i>reactor por lotes</i>, se entiende como el tiempo necesario para cocinar el contenido del reactor hasta alcanzar el grado de conversión deseado y tiene sentido hablar de tiempo total de operación, que se entiende como el tiempo total requerido para llenar (t_{ll}), vaciar (t_v), tiempo necesario para limpiar el reactor entre lotes (t_c), llevar a temperatura de ignición (t_i) y cocinar el contenido del reactor (t_R).</p> <p>Para un <i>reactor continuo</i> representa la longitud de tiempo promedio que toma un elemento de fluido para viajar desde la entrada a la salida del reactor.</p> <p>Para un <i>tanque de mezcla con agitación</i> y otros reactores donde los efectos de mezcla son significativos habrá una amplitud de tiempos de residencia para los diferentes elementos del fluido. Esto trae importantes implicaciones para las conversiones que serán alcanzadas en tales reactores.</p>	<p>Para reactores por lotes</p> $t_T = t_{ll} + t_v + t_c + t_i + t_R$ <p>Para reactores continuos</p> $t = \int_{V_{REACTOR}} \left(\frac{dV_{REACTOR}}{u} \right)$

En base a lo descrito en la tabla 2.1 y los parámetros de la tabla 2.2 se ha propuesto que el reactor a diseñar será un *Reactor Discontinuo Ideal* (por lotes) con una geometría cilíndrica y con un cono en la parte inferior dado los productos que se obtienen (glicerina y biodiesel), los tiempos de residencia se detallaran en el capítulo cuatro, así como todo el cálculo de las dimensiones del equipo.

Actualmente, se han desarrollado variados diseños de reactores, con diferentes tipos de materiales. En el anexo 2.1, se detalla el fundamento del funcionamiento de los equipos y las bases técnicas del diseño, de algunos equipos que se ocupan para la producción de biodiesel de manera empírica.

CAPITULO III: DESARROLLLO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN DE LA ESTERIFICACIÓN Y TRANSESTERIFICACIÓN DE LA GRASA DE POLLO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Aunque la importancia del biodiesel como combustible alternativo haya crecido en los últimos veinte años, la cinética química de las reacciones de producción de biodiesel y los medios más comunes de producir el biodiesel, sigue siendo polémica. La mayoría de los esfuerzos en la literatura se han centrado en encontrar el mejor ajuste de datos empíricos a los modelos simples del orden de la reacción. Algunos de estos resultados son contradictorios. Aun no se ha referido el desarrollo de un modelo cinético basado en los mecanismos químicos.

En este capítulo se trata de desarrollar, de una manera científica, las ecuaciones de velocidad para la reacción de esterificación y transesterificación que son las que describe el método Acido-Básico, aplicado a nuestra materia prima.

En la etapa de la esterificación, la cinética de la reacción, se determina en función de la concentración de los ácidos grasos libres presentes en la grasa de pollo, que se van reduciendo a medida la reacción se lleva a cabo, ya que se transforman en triglicéridos.

En la etapa de transesterificación, la cinética de la reacción, se determina de forma indirecta, midiendo la concentración de la glicerina como subproducto de la reacción y por medio del balance de masa de la reacción, se expresan estos valores en función de la concentración de desaparición de los triglicéridos para formar biodiesel.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

La elección de las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel, son elementos esenciales, para obtener resultados favorables al final del proceso; debido a las características particulares que resultan de la naturaleza de cada una de ellas.

3.1.1. Materias Primas.

Como materias primas a utilizar está el metanol y etanol, que fueron facilitados por el Laboratorio de la Planta Piloto de la Escuela de Ingeniería Química; el hidróxido de sodio y el ácido sulfúrico fueron adquiridos en CAPITOL. Para la extracción de la grasa de pollo GP, se adquirió pellejo de pollo en la Empresa SURESA. Como consecuencia de su naturaleza química, la GP a temperatura ambiente puede experimentar, de forma natural, una separación en dos fases denominadas oleína (fase líquida) y estearina (fase sólida).

La caracterización de la materia prima, realizada en un estudio anterior (Zelaya, 2007), refleja los valores que se presentan en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Caracterización de Grasa de Pollo.

PROPIEDADES	PROCEDIMIENTO	GRASA DE POLLO
a. Densidad	Método indirecto, relación de las propiedades masa y volumen.	0.8804 gr/cm ³ a 30 °C 0.8780 gr/cm ³ a 45 °C
b. Contenido de Sólidos	Norma ASTM D-2709.	1 % v/v
c. Determinación de humedad	Arrastre por tolueno USP XIX.	No detectado
d. Contenido de Humedad inicial en la grasa cruda	Diferencia de peso.	79.44 % p/p
e. Cantidad máxima de GP extraíble del pellejo (rendimiento)	Cocción a fuego directo, diferencia de peso.	69.24%
f. Contenido de Ácidos Grasos Libres	Norma ASTM D-5555-95.	60.61 %
g. Número Ácido	Producto de los AGLs por la acidez libre.	1.21 mgr KOH/gr

3.2. REACCION DE ESTERIFICACIÓN.

Debido a la naturaleza de la grasa de pollo es necesario efectuar una primera etapa (Esterificación), para lograr reducir el porcentaje de acidez libre que esta presenta. Durante esta etapa se obtiene parte de los triglicéridos, los cuales serán la materia prima disponible para la producción de biodiesel en la segunda etapa.

3.2.1. Selección de Variables o Factores.

La optimización del proceso de producción de biodiesel a partir de Grasa de Pollo; depende en gran medida de las variables que intervienen en este proceso; para ello es necesario identificar las variables que no presentan un efecto significativo y las que poseen un efecto individual y combinado.

Las condiciones de la reacción se mantienen constantes para cada experimento. La temperatura de reacción se fija en un intervalo de 40-50°C, valor por debajo del punto de ebullición del metanol (P.E.=64.8°C). Además a dicha temperatura la GP se comporta como una fase homogénea. Todos los experimentos se realizaron a presión atmosférica.

La calidad de la materia prima es una variable muy importante, por lo cual es necesario analizar el efecto del uso de las fases oleína y estearina y la mezcla natural de ellas constituida por el aceite crudo.

El metanol es el alcohol preferido en la producción de biodiesel por razones técnicas y económicas. Una vez fijado el tipo de alcohol, la variable de interés es la cantidad de este reactivo a utilizar, la cual se expresa como relación volumen metanol/catalizador. Para las condiciones estequiométricas, el valor de la relación metanol/aceite es tres.

Para este estudio experimental se seleccionó como catalizador principal el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , por ser el más económico y el más utilizado a nivel industrial.

Cuando se usa una materia prima con alto contenido de ácidos grasos libres, AGLs, como es el caso de la GP, es necesario reducir el contenido de AGLs a por lo menos al 2%, antes de pasar a la segunda etapa de la reacción de producción de biodiesel, es por esto, que si en una etapa ácida no se obtiene este valor, se debe realizar nuevamente esta.

3.2.2. Montaje Experimental.

La Figura 3.1 ilustra el montaje experimental implementado para llevar a cabo la reacción de esterificación de la GP correspondiente a la primera etapa. Se utilizó un beaker como reactor discontinuo, con una capacidad instalada de 2 litros. Se dispone de un acople para el termómetro que controla la temperatura del proceso, se utiliza un hot plate con doble función, calentar el contenido del reactor y proporcionar una agitación a través de un agitador magnético.

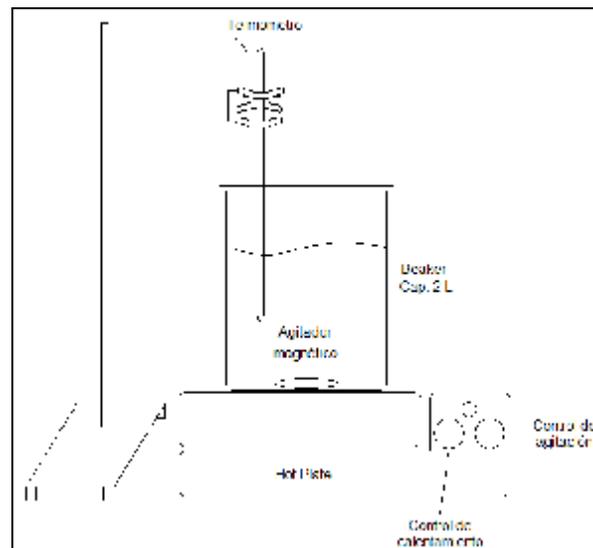


Figura 3.1. Montaje Experimental Reacción de Esterificación.

La función del agitador es facilitar el mezclado de los reactivos. Lo ideal es que el flujo de fluidos tenga lugar en régimen turbulento para que las condiciones se aproximen a mezcla perfecta.

3.2.3. Procedimiento Experimental para la Determinación de la Ecuación de Velocidad de Reacción para la Etapa de la Esterificación.

A continuación se exponen los pasos de Método Ácido Base de Aleks Kac para la etapa de esterificación.

ETAPA 1

1. Medir la concentración inicial de los ácidos grasos en la muestra de aceite producido de la grasa de pollo.
2. Medir el volumen de aceite y grasas que se va a procesar (preferiblemente en litros).
3. Calentar el aceite hasta la temperatura seleccionada (40-50 °C); asegurarse de que las grasas sólidas se fundan y se mezclen con el aceite.
4. Agregar 80 ml de metanol por cada litro de aceite/grasas (8% en volumen). Agregar el metanol con el aceite caliente mezclar.
5. Mezclar durante cinco minutos, se formará una emulsión.
6. Por cada litro de aceite añadir 1 ml de ácido sulfúrico con una concentración mínima del 95%.
7. Mezclar despacio y con cuidado, sin salpicar y manteniendo la temperatura seleccionada constante, durante una hora y luego dejar de calentar, pero no de agitar. Tomar una muestra del aceite y determinar la cantidad de los ácidos grasos presentes.
8. Continúa agitando durante otra hora (dos horas en total, durante la primera hora se calienta y se agita, durante la segunda sólo se agita) y tomar muestras de la mezcla cada ½ hora, medir el % AGLs siguiendo la norma ASTM D-5555-95,

hasta que valor de volumen gastado de NaOH, para titulación sea constante, la mezcla se deja reposar hasta el siguiente día.

3.2.4. Organización de los Experimentos.

Se desarrollaron diferentes variaciones al procedimiento de experimentación general, con el fin de poder lograr el mejor desarrollo de la reacción, de esta forma, en la experimentación se consideraron las siguientes modificaciones:

- a. Las primeras tres pruebas se realizaron siguiendo el Método Ácido-Base de Alecs Kac (Zelaya, 2007), para corroborar la efectividad de este método, con una mezcla con proporciones indefinidas de la fase de oleína y estearina. La proporción volumen metanol:ácido sulfúrico fueron de 8%:0.1%, la temperatura de reacción de 35°C.
- b. Se realizaron otras tres pruebas variando la concentración de la fase de oleína y estearina, en las siguientes proporciones: 30:70, 40:60 y 50:50 manteniendo las condiciones de temperatura y utilizando las proporciones volumen metanol:ácido sulfúrico anteriores.
- c. Se realizaron cuatro pruebas con dos partes acidas en la primera etapa, para reducir la mayor cantidad de ácidos grasos posible (< 2%), manteniendo las condiciones de temperatura y proporción volumen metanol:ácido sulfúrico anteriores.
- d. Se realizaron dos experimentaciones variando la relación volumen metanol:ácido sulfúrico de 25:0.1 y 30:1. Se mantuvo fija la condición de temperatura y una proporción de la fase de oleína y estearina de 50:50.
- e. Se realizaron tres pruebas variando la temperatura de la reacción en: 40°C, 45°C y 50°C. Se mantuvo la proporción de la fase de oleína y estearina de 50:50 y proporción volumen metanol : ácido sulfúrico de 8% : 0.1%.

A continuación se describen los resultados obtenidos en las experimentaciones llevadas a cabo:

a. Experimentaciones siguiendo el Método Ácido-Base de Alecs Kac (Zelaya, 2007).

El Método Ácido-Base de Alecs Kac (Zelaya, 2007) se utiliza cuando las materias primas contienen una mayor concentración de ácidos grasos libres, los cuales pueden causar problemas en la etapa siguiente de transesterificación.

Se da seguimiento al contenido de AGLs con respecto al tiempo, utilizando el método expuesto en la Norma ASTM D-5555-95.

En el transcurso de la reacción de esterificación, la concentración de AGLs disminuye, lo que indica que la reacción se esta llevando a cabo. Se trabaja con intervalos de tiempo de 1 hora, ½ hora y 20 minutos, variando según la dispersión de los valores y de esta forma obtener la mayor cantidad de datos con los que sea posible presentar una mejor tendencia de los datos, limitando también el gasto de los reactivos.

La primera experimentación, sirve para familiarizarse con el método. En las dos experimentaciones siguientes, se realiza la medición de los AGLs: no obteniéndose así una concentración final de AGLs < 2 %, y los valores obtenidos son presentados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados de Familiarización.

No.	Tiempo de Reacción (hrs)	% AGLs
1	4 horas	43.338
2	4 horas	42.410

b. Experimentaciones variando la concentración de la fase de oleína y estearina.

Se efectuaron experimentaciones variando las concentraciones de las diferentes fases que presenta la grasa de pollo, en la Tabla 3.3 se presenta el resumen de las valoraciones más importantes:

Tabla 3.3. Observaciones efectuadas en las experimentaciones variando la concentración de oleína y estearina.

PROPORCIÓN OLEINA : ESTEARINA	OBSERVACIONES
30:70	Con esta proporción, se observa que en la reacción de esterificación, el gasto de hidróxido de sodio en la titulación para la determinación de % AGLs presenta al inicio un incremento acelerado. La reacción de transesterificación no se completa, ya que no se logra en amarillo pajizo, ni hubo formación de glicerina y el producto final presenta un aspecto de grasa sólida. La elevada cantidad de estearina requiere una mayor cantidad de metóxido, para orientar la reacción a la formación de biodiesel.
40:60	La primera etapa se desarrolla con dos partes ácidas, se reportan valores de los AGLs, sin ninguna tendencia. En la segunda etapa, se realiza la medición de la concentración de triglicéridos y no se refleja ninguna variación en la concentración, que indique que la reacción se lleva a cabo. El aspecto final del producto es de grasa sólida.
50:50	En esta proporción, se obtiene buenos resultados, se detecta la formación del biodiesel por el aspecto final del producto y la formación de glicerina. Se requiere de la cantidad de metóxido que indica el procedimiento, que permite que la fase de estearina se convierta en biodiesel sin ninguna dificultad.

c. Experimentación con dos partes ácidas en la primera etapa.

Se lleva a cabo, con el fin de reducir la concentración de ácidos grasos libres hasta 2 %. Se añade en la segunda parte ácida, metanol y ácido sulfúrico en igual proporciones (8%:0.1%); que en la primera parte ácida en el momento en que los valores del volumen de NaOH tendieran a mantenerse constantes.

En las pruebas se ve la relación de disminución de los ácidos grasos libres al realizar una segunda etapa ácida hasta llegar a un valor cercano al que se desea, pero los valores no reflejan ninguna tendencia normal.

d. Experimentaciones variando la relación volumen metanol: ácido sulfúrico.

Al efectuarse estas experimentaciones, la relación de reactivo y catalizador es mayor que las cantidades que normalmente se estaban utilizando. La primera etapa se caracteriza por la formación de gran cantidad de fase sólida sin reaccionar; a medida de que se va aumentando la relación de concentraciones de estos, al formarse estos productos la segunda etapa presenta más dificultades para llevarse a cabo.

e. Experimentaciones variando la temperatura de la reacción.

Para evaluar el efecto de la temperatura en el desarrollo de la reacción de esterificación por medio de determinación del % AGLs, se decide trabajar con 40, 45 y 50 °C, con las cuales se obtienen los datos de la Tabla 3.4:

Tabla 3.4. Resultados de variación de temperatura.

No.	Tiempo de Reacción (hrs)	Temperatura (°C)	% AGLs
1	3	40	6.07
2	1.5	45	3.43
3	1.5	50	2.99

Se mantiene una proporción de la fase de oleína y estearina de 50:50 y proporción volumen metanol: ácido sulfúrico de 8%:0.1%.

3.2.5. Resultados Obtenidos.

A continuación se presentan las tres experimentaciones que son representativas para el análisis de esta etapa, en donde se logra un mayor control de los parámetros. Los resultados serán utilizados para determinar la ecuación de la velocidad de reacción de la primera etapa del proceso de producción de biodiesel a partir de grasa de pollo.

a. Temperatura de Trabajo 40°C

Las condiciones de trabajo para la temperatura de 40 °C se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Condiciones de trabajo a temperatura de 40°C.

1. Volumen de la muestra de grasa de pollo utilizada	V_{mx}	1200 ml
2. Volumen del metanol necesario en la etapa ácida (8 % volumen)	$V_{metanol}$	94 ml
3. Concentración de Hidróxido de Sodio utilizado en la medición de Ácidos Grasos	N_{NaOH}	0.0964 N
4. Ácido Sulfúrico (1 % volumen) utilizado como catalizador de la reacción	$V_{H_2SO_4}$	1.2 ml
5. Volumen de NaOH necesario para neutralizar el ácido sulfúrico presente en la mezcla	Blanco	11.37 ml

En la Tabla 3.6 se recopilan los datos obtenidos experimentalmente en el transcurso de la experimentación de la Etapa Ácida:

Tabla 3.6. Datos Experimentales a temperatura de 40°C.

No.	t (h)	V _{NaOH} (ml) con blanco	V _{NaOH} (ml) Sin blanco	% A.G.
1.	0.0	5.9	5.9	56.87
2.	0.5	15.4	4.03	38.84
3.	1.0	14.8	3.43	33.06
4.	1.5	13.7	2.33	22.46
5.	2.0	13.2	1.83	17.64
6.	2.5	12.3	0.93	8.965
7.	3.0	12	0.63	6.073
8.	3.5	13	1.63	15.71

Si la concentración de los Ácidos Grasos libres se define de la siguiente forma:

$$C_{AG} = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH}}{V_{mx \text{ a titular}}}$$

Si se muestrea cada media hora:

$$V_{mx \text{ a titular}} = 33.5 \text{ ml} = 0.0335 \text{ l}$$

Los datos obtenidos del análisis se muestran en la Tabla 3.7:

Tabla 3.7. Resultados obtenidos a temperatura de 40°C.

No.	t (h)	C _{A.G.} (mol/l)	-r _a	ln(-r _a)	ln(C _{A.G.})
1.	0.0	16.978	7.9566	2.074	2.8319
2.	0.5	11.597	6.922	1.9347	2.4507
3.	1.0	9.8702	5.8875	1.7728	2.2895
4.	1.5	6.7048	4.8529	1.5796	1.9028
5.	2.0	5.266	3.8183	1.3398	1.6613
6.	2.5	2.6762	2.7837	1.0238	0.98439
7.	3.0	1.8129	1.7492	0.55915	0.59493

Aplicando una regresión cuadrada a los datos obtenidos, con $R^2 = 0.9874$ y $R=0.9937$ se obtiene la ecuación siguiente:

$$C_{A.G.} = 1.03457t^2 - 7.95659t + 16.41609$$

En la Grafica 3.1, se observa la tendencia de la concentración de los ácidos grasos con respecto al tiempo.

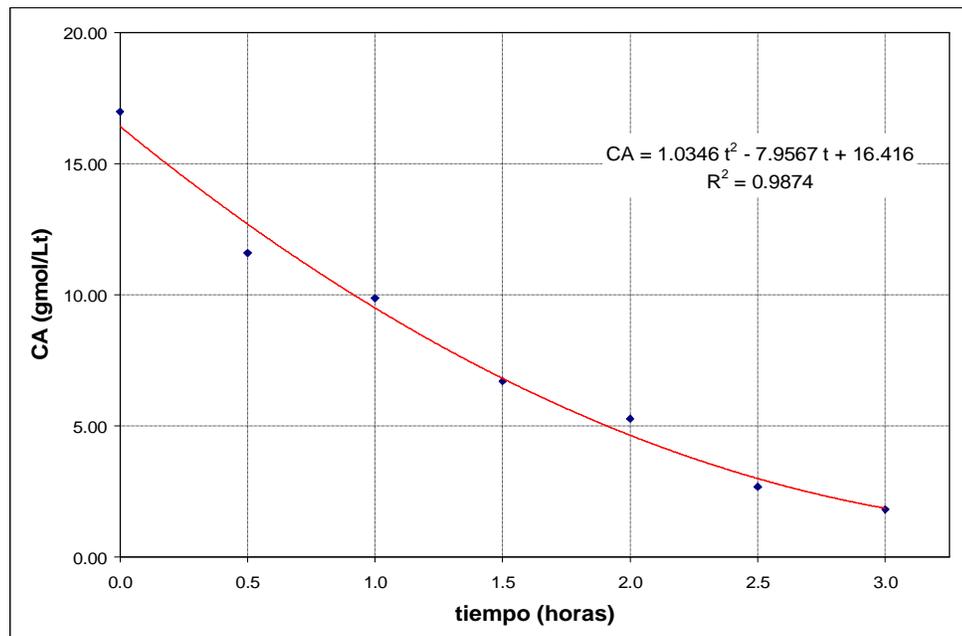


Grafico 3.1. Ácidos Grasos con respecto al tiempo a temperatura de 40°C.

Al derivar la ecuación de regresión con respecto a t, tenemos:

$$-r_A = \frac{dC_{A.G.}}{dt} = 7.9566 - 2.06914t$$

Asumiendo el modelo cinético de $-r_A = KC_{A.G.}^n$ al linealizarlo se obtiene:

$$\ln(-r_A) = \ln(K) + n \times \ln(C_{A.G.})$$

Al calcular la regresión lineal que se muestra en la figura 3.2, se obtiene $R = 0.9917$ y la ecuación es la siguiente:

$$\ln(-r_A) = 0.266206 + 0.662213 \times \ln(C_{A.G.})$$

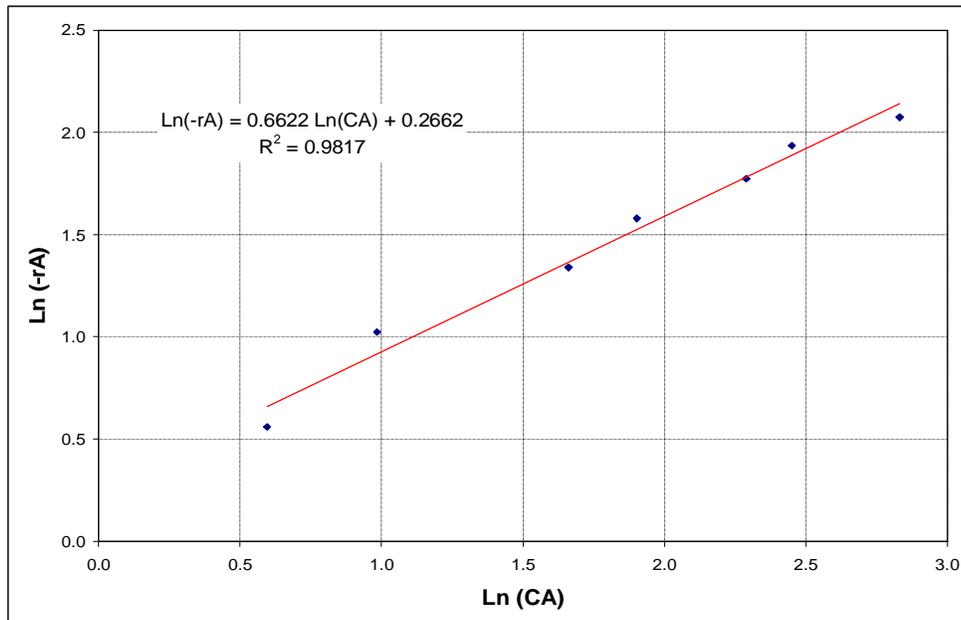


Gráfico 3.2. Regresión Lineal a temperatura de 40°C.

Determinando el valor de K:

$$K = e^{0.2662} = 1.305$$

El Modelo Cinético de la Etapa Ácida a 40°C es:

$$-r_A = 1.305 C_{A.G.}^{0.6622} \frac{\text{mol}}{\text{l} - \text{hr}}$$

b. Temperatura de Trabajo 45°C

Las condiciones de trabajo para la temperatura de 45 °C se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Condiciones de trabajo a temperatura de 45°C.

1. Volumen de la muestra de grasa de pollo utilizada	V_{mx}	1200 ml
2. Volumen del metanol necesario en la etapa ácida (8 % volumen)	$V_{metanol}$	96 ml
3. Concentración de Hidróxido de Sodio utilizado en la medición de Ácidos Grasos	N_{NaOH}	0.098 N
4. Ácido Sulfúrico (0.1 % volumen) utilizado como catalizador de la reacción	$V_{H_2SO_4}$	1.2 ml
5. Volumen de NaOH necesario para neutralizar el ácido sulfúrico presente en la mezcla	Blanco	11.25 ml

En la Tabla 3.8 se recopilan los datos obtenidos experimentalmente en el transcurso de la experimentación de la Etapa Ácida:

Tabla 3.9. Datos Experimentales Etapa Acida a Temperatura de 45°C.

No.	t (h)	V_{NaOH} (ml) con blanco	V_{NaOH} (ml) Sin blanco	% A.G.
1.	0.0	6.0	6.0	58.8
2.	0.5	13.8	2.55	24.99
3.	0.75	13.0	1.75	17.15
4.	1.0	12.4	1.15	11.27
5.	1.25	12.0	0.75	7.35
6.	1.5	11.6	0.35	3.43
7.	1.75	11.9	-	-

Si la concentración de los Ácidos Grasos libres se define de la siguiente forma:

$$C_{A.G} = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH}}{V_{mx \ a \ titular}}$$

Si se muestrea cada quince minutos:

$$V_{mx \ a \ titular} = 31.71 \text{ ml} = 0.03171 \text{ l}$$

Los datos obtenidos del análisis se muestran en la Tabla 3.10:

Tabla 3.10. Resultados obtenidos a temperatura de 45°C.

No.	t (h)	C _{A.G.} (mol/l)	-r _a	ln(-r _a)	ln(C _{A.G.})
1.	0.0	18.54	23.19	3.1439	2.9199
2.	0.5	7.879	15.159	2.7186	2.0643
3.	0.75	5.407	11.14	2.4107	1.6878
4.	1.0	3.553	7.12	1.9636	1.2679
5.	1.25	2.317	3.11	1.1339	0.8405
6.	1.5	1.081	0.91	-	-

Regresión cuadrática:

$$Ca = 8.034 t^2 - 231928 t + 18.2587 \text{ con un } R^2 = 0.99325$$

En la Grafica 3.3, se observa la tendencia de la concentración de los ácidos grasos con respecto al tiempo.

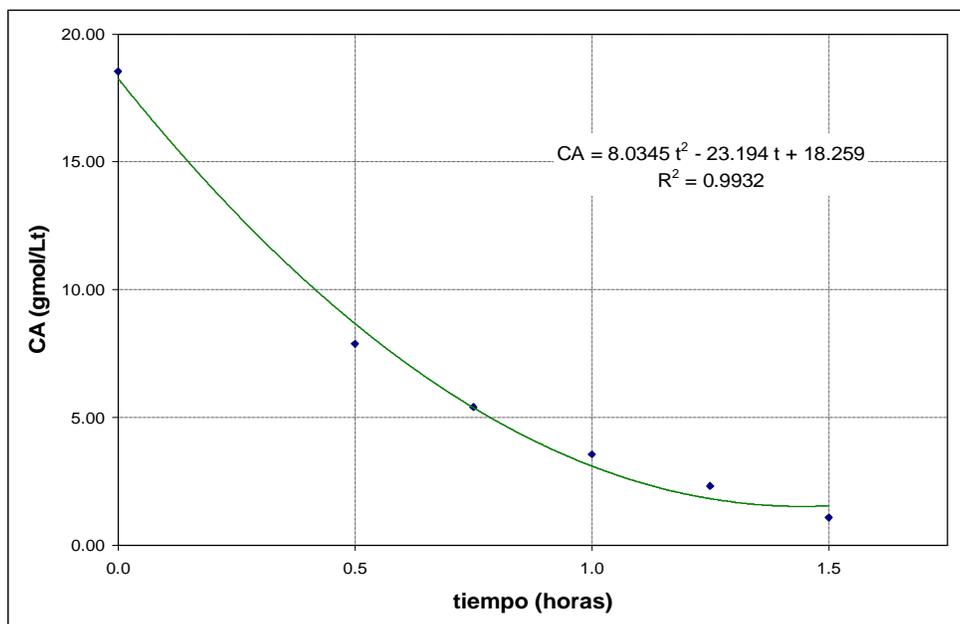


Gráfico 3.3. Concentración de Ácidos Grasos respecto al tiempo a temperatura de 45°C.

Al derivarla la ecuación que queda es:

$$-ra = - \frac{dCa}{dt} = 23.1928 - 16.0681 t$$

Al linealizar la ecuación cinética:

$$\ln(-ra) = n \ln(Ca) + \ln(k)$$

Al calcular la regresión lineal que se muestra en el Gráfico 3.4 se puede calcular la ecuación a 45°C:

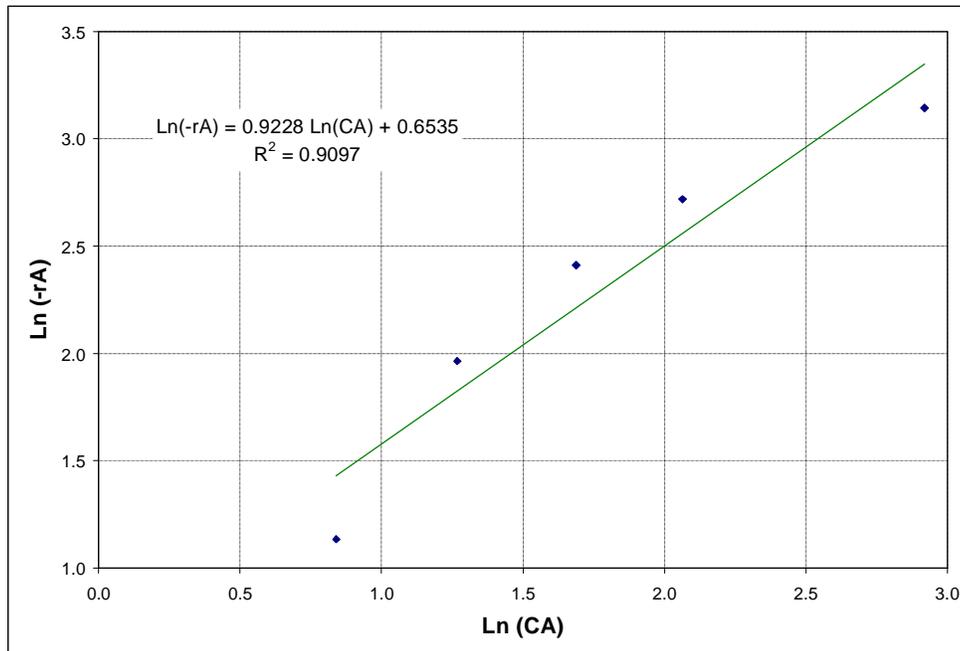


Gráfico 3.4. Regresión Lineal a temperatura de 45°C.

Al sacar la regresión de la gráfica nos da:

$$\ln(-ra) = 0.922826 \ln(Ca) + 0.65356 \text{ con un } R^2 = 0.9097$$

Donde:

$$k = e^{0.65356} = 1.92237$$

Con esto la ecuación a 45°C es:

$$-ra = 1.92237 Ca^{0.9228} \frac{\text{mol}}{\text{l} - H}$$

c. Temperatura de Trabajo 50°C

Las condiciones de trabajo para la temperatura de 50 °C se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Condiciones de trabajo a temperatura de 50°C.

1. Volumen de la muestra de grasa de pollo utilizada	V_{mx}	1200 ml
2. Volumen del metanol necesario en la etapa ácida (8 % volumen)	$V_{metanol}$	96 ml
3. Concentración de Hidróxido de Sodio utilizado en la medición de Ácidos Grasos	N_{NaOH}	0.0964 N
4. Ácido Sulfúrico (0.1 % volumen) utilizado como catalizador de la reacción	$V_{H_2SO_4}$	1.2 ml
5. Volumen de NaOH necesario para neutralizar el ácido sulfúrico presente en la mezcla	Blanco	11.39 ml

En la Tabla 3.12 se recopilan los datos obtenidos experimentalmente en el transcurso de la experimentación de la Etapa Ácida:

Tabla 3.12. Datos Experimentales a Temperatura de 50°C.

No.	t (h)	V_{NaOH} (ml) con blanco	V_{NaOH} (ml) Sin blanco	% A.G.
1.	0.0	5.6	5.6	53.98
2.	0.5	14.0	1.91	25.42
3.	0.75	12.8	1.21	13.21
4.	1.0	12.2	0.61	8.17
5.	1.25	11.8	0.41	3.95
6.	1.5	11.7	0.31	2.99

Si la concentración de los Ácidos Grasos libres se define de la siguiente forma:

$$C_{A.G} = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH}}{V_{mx \text{ a titular}}}$$

Si se muestrea cada quince minutos:

$$V_{mx \text{ a titular}} = 31.79 \text{ ml} = 0.03179 \text{ l}$$

Los datos obtenidos del análisis se muestran en la Tabla 3.13:

Tabla 3.13. Resultados obtenidos a temperatura de 50°C.

No.	t (h)	C _{A.G.} (mol/l)	-r _a	ln(-r _a)	ln(C _{A.G.})
1.	0.0	16.98	22.48	3.1128	2.8320
2.	0.5	8.00	14.62	2.6824	2.0789
3.	0.75	4.16	10.69	2.3693	1.4247
4.	1.0	2.57	6.76	1.9108	0.9438
5.	1.25	1.24	2.83	1.0394	0.2177
6.	1.5	0.94	-1.10	-	-

En el Gráfico 3.5, se observa la tendencia de la concentración de los ácidos grasos con respecto al tiempo, sacando una regresión cuadrática:

$$Ca = 7.8622t^2 - 22.483t + 17.012, \text{ Con un } R^2 = 0.9985$$

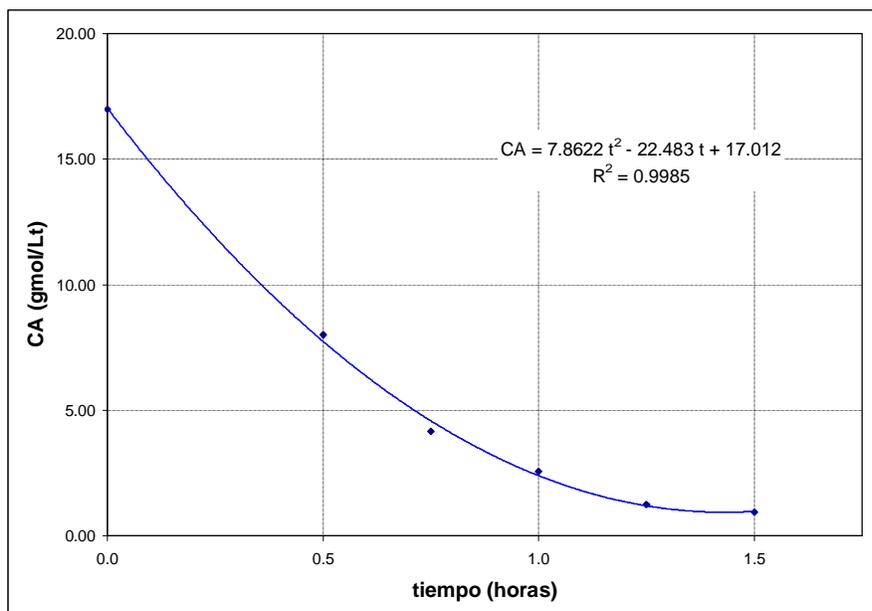


Gráfico 3.5. Concentración de Ácidos Grasos respecto al tiempo a temperatura de 50°C.

Al derivarla la ecuación que queda es:

$$-ra = -\frac{dCa}{dt} = 22.483 - 15.7244t$$

Al linealizar la ecuación cinética:

$$\ln(-ra) = n \ln(Ca) + \ln(k)$$

Al calcular la regresión lineal que se muestra en la figura 3.6:

$$\ln(-ra) = 0.7697 \ln(Ca) + 1.0689, R^2 = 0.9555$$

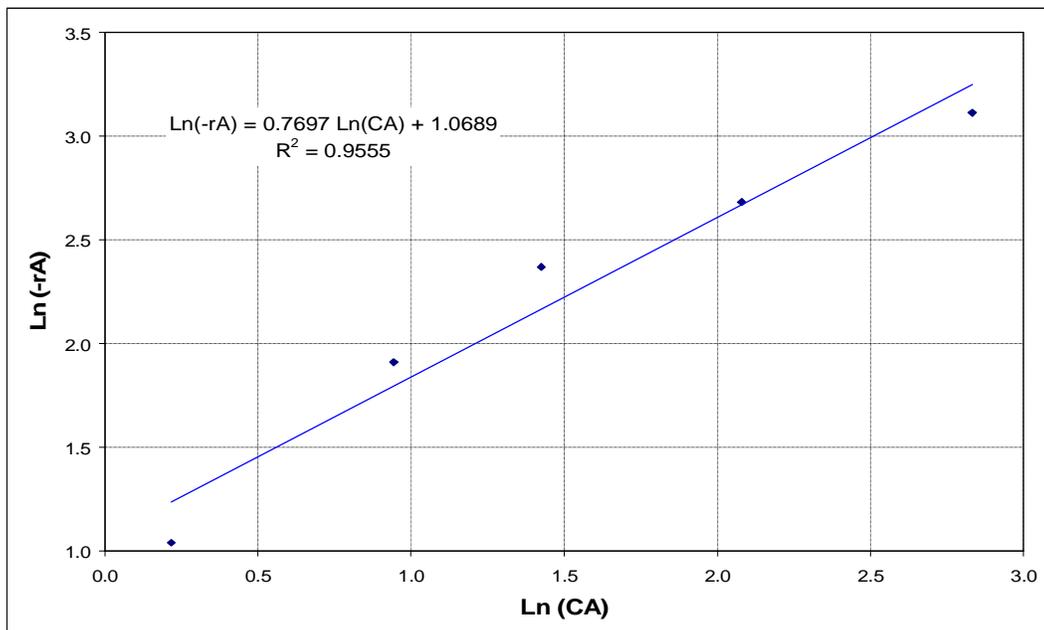


Gráfico 3.6. Regresión Lineal a temperatura de 50°C.

Donde:

$$k = e^{1.0689} = 2.9168$$

Con esto la ecuación a 50°C es:

$$-ra = 2.9168 Ca^{0.7697} \frac{mol}{l-h}$$

Las tres gráfica de CA vrs. Tiempo se muestra en la figura 3.7:

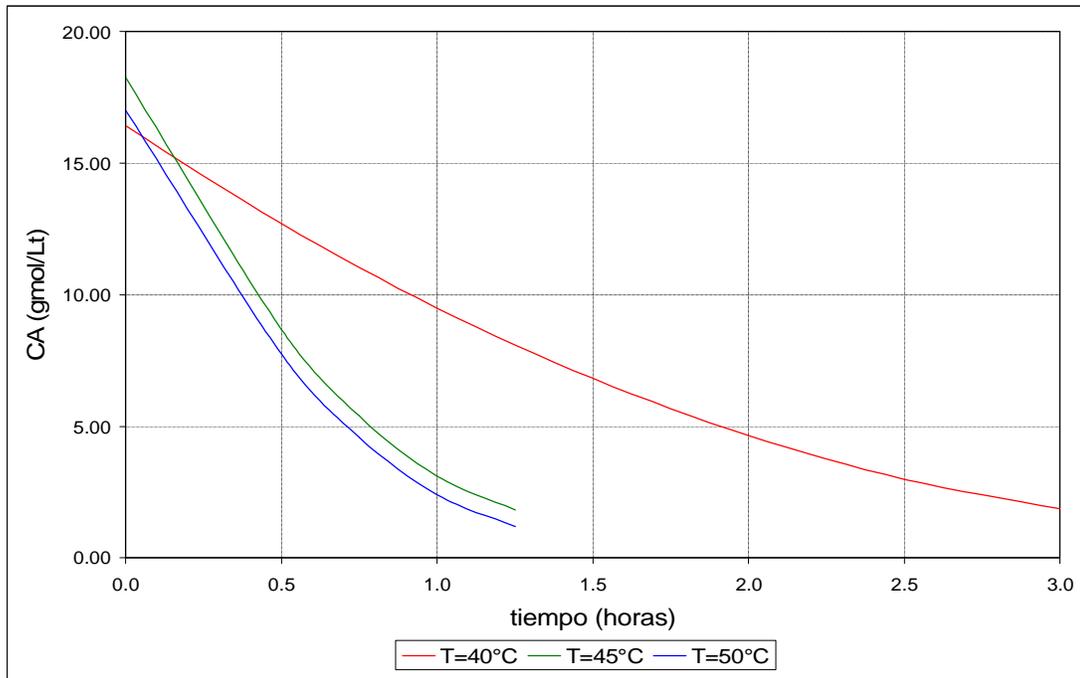


Gráfico 3.7. Concentraciones de Ácidos Grasos respecto al tiempo a las tres temperaturas.

d. Ecuación cinética en función de la temperatura.

Arrhenius plantea la siguiente ecuación:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Al linealizar la ecuación de Arrhenius tenemos:

$$\ln(k) = \ln(k_0) + \left(-\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T}$$

En la Tabla 3.14 se muestran los datos cinéticos a diferentes temperaturas:

Tabla 3.14. Valores de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas.

T (°K)	K
313.15	1.3050
318.15	1.9224
323.15	2.9168

En la Tabla 3.15 se resumen los datos para la elaboración de la gráfica y la regresión:

Tabla 3.15. Valores utilizados para la gráfica de regresión lineal.

Ln(k)	1/T
0.2266	0.00319
0.6536	0.00314
1.0705	0.00309

Con la regresión lineal que se muestra en la gráfica 3.8 y asumiendo que todas las k tienen el mismo orden:

$$\ln(k) = -8539.6 \left(\frac{1}{T} \right) + 27.496 \quad \text{con un } R^2 = 1$$

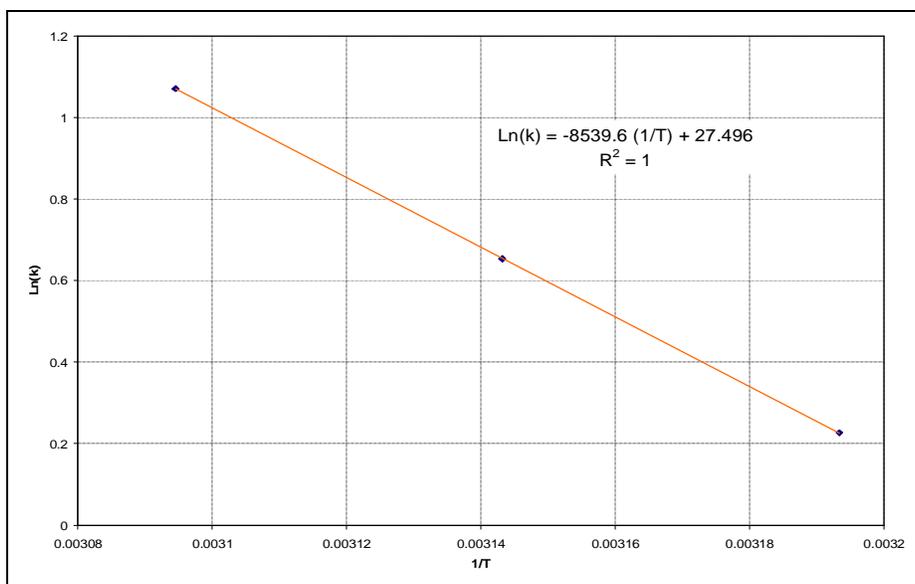


Gráfico 3.8. Regresión Lineal a diferentes temperaturas.

Donde:

$$K_0 = e^{27.496} = 8.73697 \times 10^{11}$$

$$-\frac{E}{R} = -8539.6; \text{ si } R = 0.001986 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$$

$$E = 16.9596 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$$

Tomando una media de los tres órdenes de reacción que nos dieron:

$$\frac{n1 + n2 + n3}{3} = \frac{0.6622 + 0.9228 + 0.7697}{3} = 0.78$$

La ecuación cinética a todas las temperaturas es:

$$-r_A = 8.73697 \times 10^{11} e^{\frac{-8539.6}{T}} C_A^{0.78} \text{ mol/l-hr}$$

3.3. REACCION DE TRANSESTERIFICACIÓN.

La producción de biodiesel se ve representada por la reacción de Esterificación; así dependiendo de la naturaleza de la materia prima seleccionada, se efectuaría solamente esta etapa ó sería necesario aplicar la etapa de Esterificación con anterioridad, para obtener mejores resultados. Al finalizar la etapa de Trasesterificación se logra la obtención de biodiesel y glicerina.

3.3.1. Selección de Variables o Factores.

La identificación de las variables que no aportan un efecto directo se omite, para así estudiar aquellas cuyo efecto individual y combinado se quiere analizar.

Las condiciones de la reacción se mantienen constantes para cada experimento. La temperatura de reacción se fija a un intervalo de 45-55°C, valor por debajo del punto de ebullición del metanol (P.E.=64.8°C). Todos los experimentos se realizan a presión atmosférica.

En la reacción de la segunda etapa, se da la conversión de los triglicéridos formados en la primera etapa en biodiesel (producto principal) y glicerina (producto secundario). De esta forma, las variables a las que podemos darle seguimiento a través del tiempo pueden ser la desaparición de los triglicéridos, la formación de biodiesel o la formación de glicerina, esto dependerá de los métodos que se puedan aplicar a cada uno de estos compuestos.

3.3.2. Montaje Experimental.

La Figura 3.1 también ilustra el montaje experimental implementado para llevar a cabo la reacción de transesterificación de la GP correspondiente a la segunda etapa. Se utilizó un beaker como reactor discontinuo, con una capacidad instalada de 2 litros. Se dispone de un acople para el termómetro que controla la temperatura del proceso, se utiliza un hot plate con doble función, calentar el contenido del reactor y proporcionar una agitación a través de un agitador magnético.

3.3.3. Procedimiento Experimental para la Determinación de la Ecuación de Velocidad de Reacción para la Etapa de Transesterificación.

A continuación se explica los pasos del Método Ácido Base de Aleks Kac para la etapa de transesterificación:

ETAPA 2

1. El metóxido de sodio se prepara con 120 ml de metanol por cada litro de aceite/grasas (12% en volumen) y 3,1 gramos de NaOH por cada litro de

aceite/grasas (3,5 gramos si no se conoce la pureza del NaOH). Agregar el NaOH en el metanol y mezclar hasta que se disuelva completamente (comenzar a hacer esta mezcla por lo menos 1 hora y media antes de usar).

2. Antes de iniciar la segunda etapa, separar la glicerina y el agua formada de la mezcla y dejar solo el aceite y el biodiesel producido en otro recipiente, dar un calentamiento previo.
3. Verter la mitad del metóxido en la mezcla y agita durante cinco minutos. Esto neutraliza el ácido sulfúrico y ayuda a que se produzca la catálisis alcalina. Si has utilizado grasa sólida, probablemente se haya solidificado durante el reposo; primero tendrás que derretirla.
4. Añade el resto del metóxido de sodio y agita despacio como antes mientras se lleva la mezcla a 55°C en un hot plate y con agitador magnético para lograr una mezcla perfecta.
5. Comenzar a tomar muestras de la solución bien mezclada cada 15 minutos y poner 10 ml en un tubo para centrifuga, se tomaran muestras hasta que hayan pasado 2.0 horas.
6. Poner los tubos a centrifugar durante 2 minutos a 600rpm o 3/8 en la perilla. Anotar el volumen de glicerina sedimentado en el fondo del tubo.
7. El color de la muestra debe ser amarillo pajizo, que es el color del biodiesel. La glicerina (marrón y viscosa) se hundirá hasta el fondo del recipiente. Cuando tenga ese color deja de calentar y de batir.
8. Cuando se haya terminado dejar que repose durante una hora.

3.3.4. Organización de los Experimentos.

Se desarrollaron diferentes métodos para la medición del reactivo al que se le da seguimiento en esta reacción, debido a que no hay un método definido, de esta forma, en la experimentación se realizaron las siguientes pruebas:

- a. Medición del volumen de glicerina formada como subproducto de la reacción de transesterificación.
- b. Determinación de la glicerina libre total en Biodiesel por Cromatografía de Gas aplicando la Norma ASTM D-6584-00.
- c. Determinación de la concentración de triglicéridos con respecto al tiempo en el transcurso de la reacción por medio del Test Enzimático de la glicerol-fosfato oxidasa.
- d. Identificación de Biodiesel por Cromatografía de Capa Fina.

A continuación se describen los resultados obtenidos en las experimentaciones llevadas a cabo:

a. Determinación de la glicerina libre total en Biodiesel por Cromatografía de Gas aplicando la Norma ASTM D-6584-00.

Se realizan tomas de diferentes muestras de la segunda etapa, con el objetivo de poder determinar la formación de glicerina a medida transcurre la reacción de la segunda etapa. El Laboratorio de la Escuela de Química de la Universidad de el Salvador, cuenta con el equipo necesario, un cromatógrafo de gases, pero no con todos los reactivos que requiere el método.

Se realiza una corrida, la cual no fue exitosa, ya que no se disponía del solvente para la glicerina, por lo que no se logra la identificación en las muestras tomadas.

b. Determinación de la concentración de triglicéridos con respecto al tiempo en el transcurso de la reacción por medio del Test Enzimático de la glicerol-fosfato oxidasa.

Se realizaron varias pruebas con el Test enzimático de glicerol-fosfato oxidasa, dándole un tratamiento previo a cada muestra, para detener la reacción, el cual consistía en la neutralización, lavado, congelamiento y centrifugación de cada muestra.

Este test es específico para la medición de triglicéridos en sangre. La matriz de biodiesel presenta interferencia con las enzimas, inhibiendo la acción de éstas, aún después del tratamiento de la muestra. Se logró obtener valores de concentración de triglicéridos para las muestras iniciales, antes de adicionar el metóxido, lo cual proporciona valores de la concentración inicial de triglicéridos útiles para el balance de materia de la reacción.

c. Medición del volumen de glicerina formada como subproducto de la reacción de transesterificación.

En la primera experimentación se midió el volumen de glicerina formada en el transcurso de la reacción, tomando una muestra representativa de volumen conocido y centrifugándola durante un determinado tiempo, para lograr la sedimentación de la glicerina en el fondo del recipiente, ayudada por el principio de la diferencia de densidades de dos materias líquidas. Inicialmente no fue un método factible, ya que se tenían muchas variables desconocidas, como la concentración, tipo y peso de los triglicéridos.

Con la ayuda del método enzimático fue posible determinar la concentración de los triglicéridos totales al inicio de la reacción dos, un valor muy importante para realizar el balance de materia, partiendo así de la concentración de glicerina que se forma. Este método fue el utilizado para darle seguimiento a esta etapa de la reacción.

d. Identificación de Biodiesel por Cromatografía de Capa Fina¹.

La cromatografía de capa fina, es una técnica cualitativa utilizada para la identificación de diferentes compuestos en una muestra. Se convierte en una técnica cuantitativa partiendo de un estándar con una concentración determinada del compuesto que se desea detectar en la muestra. Dado que no se tiene un estándar de biodiesel, el método solo se aplicó para la identificación de la presencia de biodiesel en cada muestra tomada. Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Análisis Físicoquímicos de Medicamentos del Centro de Investigación y Desarrollo en Salud (CENSALUD) de la Universidad de El Salvador.

Se analizaron como estándar de biodiesel, tres tipos: Biodiesel a partir de aceite de ricino, biodiesel de pollo sin lavar y biodiesel de pollo lavado; con estándar de triglicéridos para verificar la presencia de estos en la muestra.

3.3.5. Resultados Obtenidos.

El desarrollo de la ecuación de la velocidad de reacción de la Segunda Etapa del proceso de producción de Biodiesel a partir de Grasa de Pollo, se expone a continuación:

Balance de materia por componentes:

$$C_A = C_{A0} + v_A \varepsilon; \text{ para triglicéridos}$$

$$C_R = C_{R0} + v_R \varepsilon; \text{ para glicerina}$$

Al despejar el avance de la reacción de la ecuación de glicerina y sustituirlo en la ecuación de triglicéridos nos da:

¹ Anexo 3.1 Teoría Sobre Cromatografía de Capa fina

$$C_A = C_{A0} + \nu_A \frac{(C_R - C_{R0})}{\nu_R}$$

Sabiendo que los valores de los coeficientes de la reacción para triglicéridos es -1 y para glicerina es 1 se tiene que la concentración de triglicéridos está dada por la ecuación:

$$C_A = C_{A0} + C_{R0} - C_R$$

Esta será la ecuación que se ocupará para evaluar los valores de concentración de triglicéridos a todos los tiempos.

a. Temperatura de trabajo: 45°C

Datos utilizados:

- Densidad glicerina: 1.26 gr.ml⁻¹
- PM glicerina: 92.1 gr.gmol⁻¹
- %T triglicéridos inicial: 58 %
- %T triglicéridos estándar: 52 %

Para el valor de C_{A0} lo evaluamos de la siguiente manera:

$$C_{A0} = \frac{-\log(0.58)}{-\log(0.52)} \times 200 \times 0.01143$$

$$C_{A0} = 1.90426 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

En la Tabla 3.16 se muestran los valores obtenidos en la experimentación y los obtenidos del análisis de los datos.

Tabla 3.16. Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 45°C.

No.	t (hr)	V glicerina (ml)	M glicerina (gr)	N glicerina (gmol)	C _R (gmol/l)	C _A (gmol/l)
1	0.00	0.026	0.0328	0.0004	0.0356	1.9043
2	0.25	0.320	0.4032	0.0044	0.4378	1.5020
3	0.50	0.520	0.6552	0.0071	0.7114	1.2284
4	0.75	0.710	0.8946	0.0097	0.9713	0.9685
5	1.00	0.760	0.9576	0.0104	1.0397	0.9001
6	1.25	0.810	1.0206	0.0111	1.1081	0.8317
7	1.50	1.810	2.2806	0.0248	2.4762	-0.5364

$$C_A = -0.032035 t^3 + 0.780026 t^2 - 1.77582 t + 1.89611$$

$$R^2 = 0.99805$$

En la Grafica 3.9, se observa la tendencia de la concentración de los triglicéridos con respecto al tiempo a 45 °C.

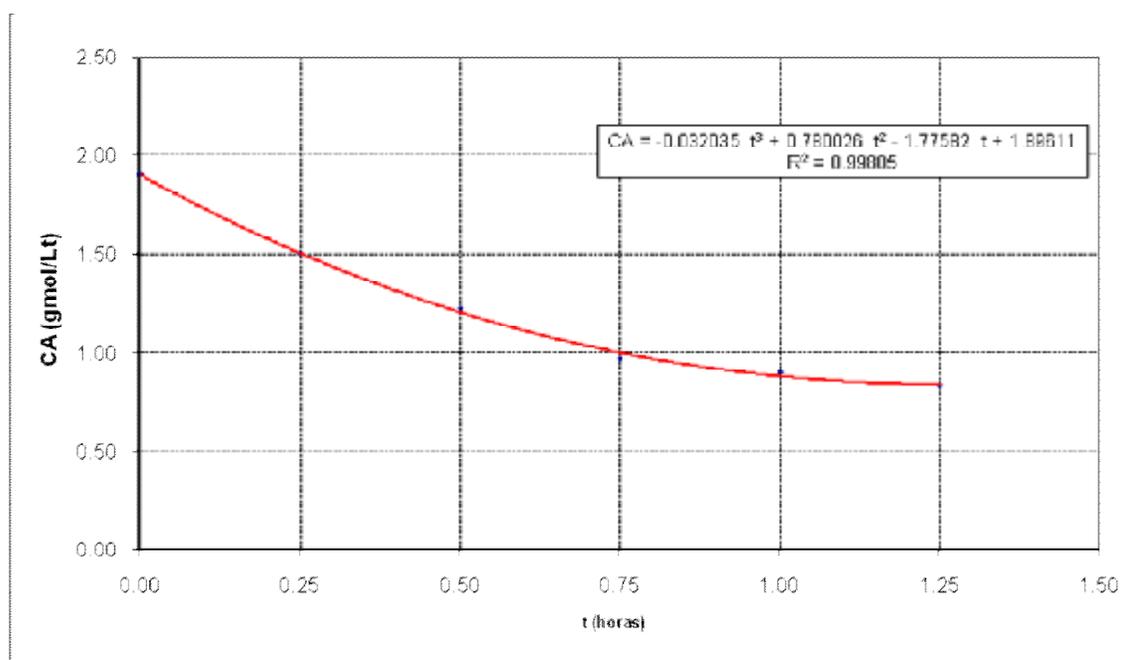


Gráfico 3.9. Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 45°C.

Al sacar la derivada de la ecuación de C_A :

$$-r_A = 0.096107 t^2 - 1.56005 t + 1.7758$$

La Tabla 3.17 muestra los resultados obtenidos de la linealización de los datos:

Tabla 3.17. Resultados Obtenidos a temperatura de 45°C.

No.	$-r_A$	$\ln(C_A)$	$\ln(-r_A)$
1	1.7758	0.6441	0.5743
2	1.3918	0.4068	0.3306
3	1.0198	0.2057	0.0196
4	0.6598	-0.0320	-0.4158
5	0.3119	-0.1053	-1.1652
6	-0.0241	-0.1843	infinito

En la figura 3.10 se muestra la regresión lineal a 45°C.

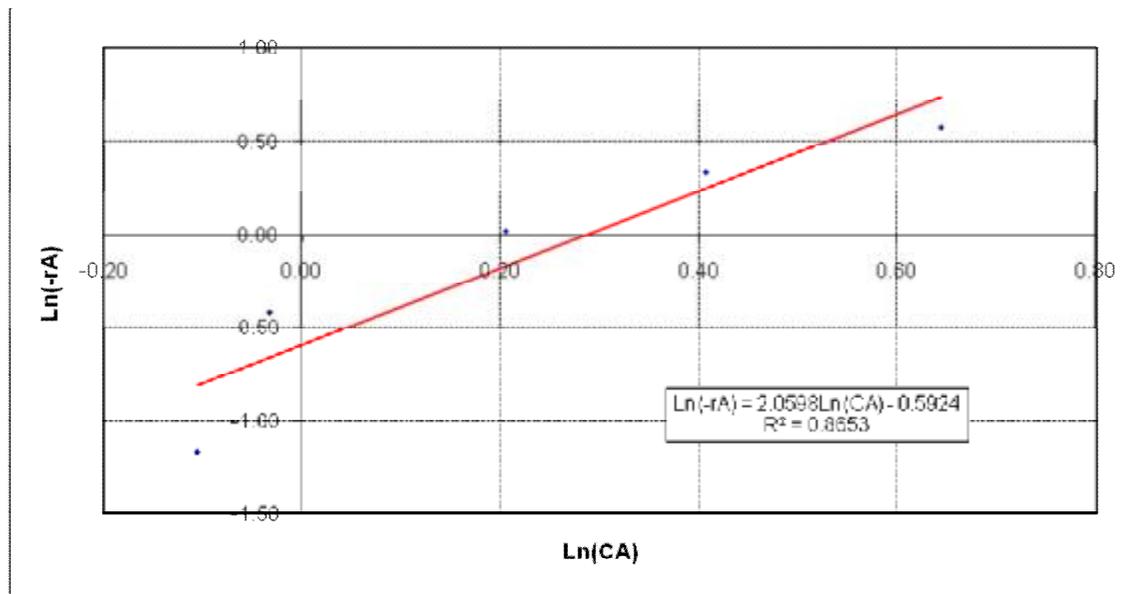


Gráfico 3.10. Regresión Lineal a temperatura de 45°C.

Al tener el modelo cinético linealizado se tiene:

$$\ln(-r_A) = n \times \ln(C_A) + \ln(K)$$

Al comparar con la ecuación de la regresión se sacan los valores de n y k y se forma la ecuación cinética para 45°C que será:

$$-r_A = 0.5529 C_A^{2.0598} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}}$$

b. Temperatura = 50 °C

Datos utilizados:

- Densidad glicerina: 1.26 gr.ml⁻¹
- PM glicerina: 92.1 gr.gmol⁻¹
- %T triglicéridos inicial: 56 %
- %T triglicéridos estándar: 52 %

Para el valor de C_{A0} lo evaluamos de la siguiente manera:

$$C_{A0} = \frac{-\log(0.56)}{-\log(0.52)} \times 200 \times 0.01143$$

$$C_{A0} = 2.0269 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

En la Tabla 3.18 se muestran los valores obtenidos en la experimentación y los obtenidos del análisis de los datos.

Tabla 3.18. Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 50°C.

No.	t (hr)	V glicerina (ml)	M glicerina (gr)	N glicerina (mol)	C _R (mol/l)	C _A
1	0.00	0.03	0.0378	0.0004	0.0410	2.0269
2	0.25	0.45	0.5670	0.0062	0.6156	1.4523
3	0.50	0.65	0.8190	0.0089	0.8893	1.1787
4	0.75	0.85	1.0710	0.0116	1.1629	0.9051
5	1.00	0.93	1.1718	0.0127	1.2723	0.7956
6	1.25	1.05	1.3230	0.0144	1.4365	0.6315
7	1.50	0.98	1.2348	0.0134	1.3407	0.7272

La ecuación de regresión para C_A se expresa de la siguiente forma:

$$C_A = -0.7621 t^3 + 2.2028 t^2 - 2.6738 t + 2.0206$$

$$R^2 = 0.9976$$

En el Gráfico 3.11, se observa la tendencia de la concentración de los triglicéridos con respecto al tiempo a 50 °C.

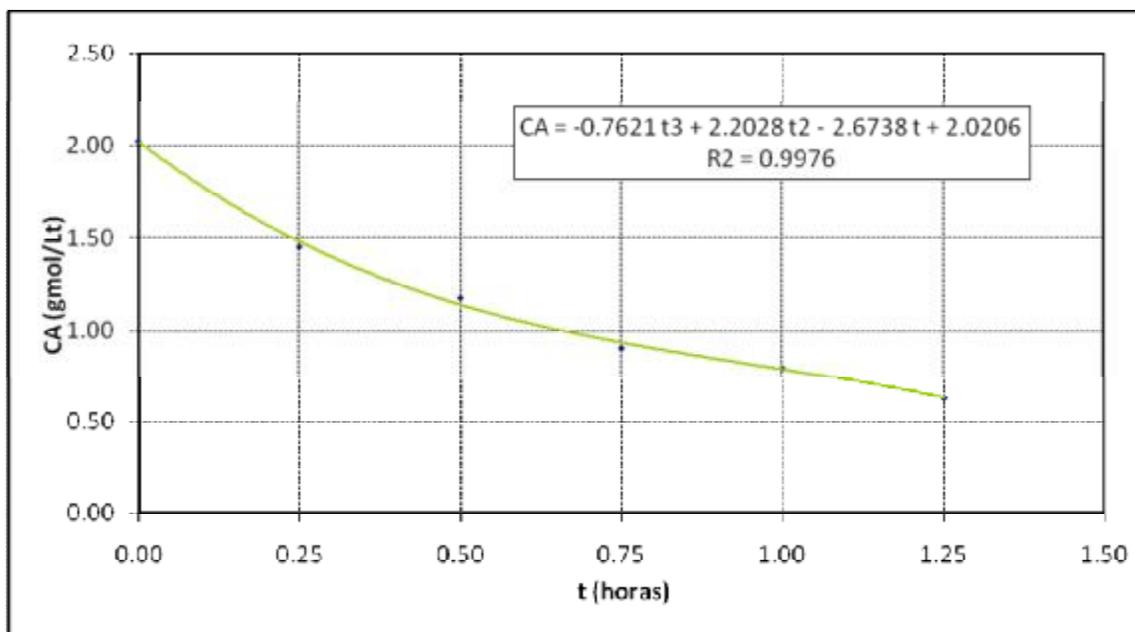


Gráfico 3.11. Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 50°C.

Al sacar la derivada de la ecuación de C_A :

$$-r_A = 2.26368 t^2 - 4.37554 t + 2.66538$$

La Tabla 3.19 muestra los resultados obtenidos de la linealización de los datos:

Tabla 3.19. Resultados Obtenidos a temperatura de 50°C.

No.	$-r_A$	$\ln(C_A)$	$\ln(-r_A)$
1	2.6654	0.7065	0.9803
2	1.7130	0.3732	0.5382
3	1.0435	0.1644	0.0426
4	0.6570	-0.0997	-0.4200
5	0.5535	-0.2286	-0.5915

En el Gráfico 3.12 se muestra la regresión lineal a 50°C.

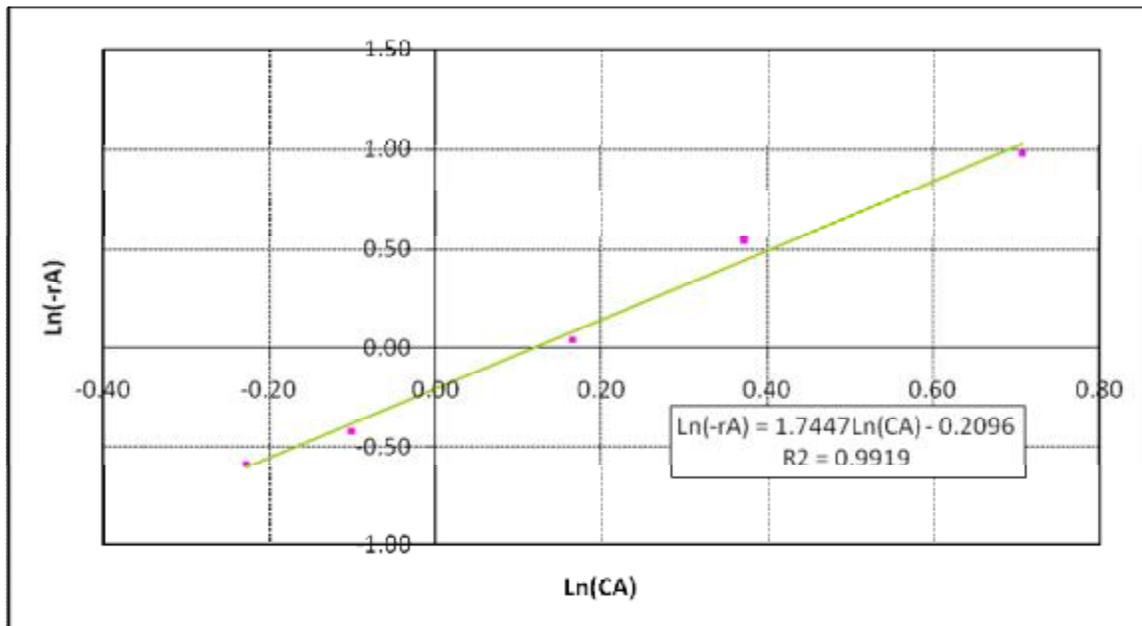


Gráfico 3.12. Regresión Lineal a temperatura de 50°C.

Al tener el modelo cinético linealizado se tiene:

$$\ln(-r_A) = n \times \ln(C_A) + \ln(K)$$

Al comparar con la ecuación de la regresión se sacan los valores de n y k y se forma la ecuación cinética para 50°C que será:

$$-r_A = 0.8110 C_A^{1.7447} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}}$$

c. Temperatura = 55°C

Datos utilizados:

- Densidad glicerina: 1.26 gr.ml⁻¹
- PM glicerina: 92.1 gr.gmol⁻¹
- %T triglicéridos inicial: 55 %
- %T triglicéridos estándar: 52 %

Para el valor de C_{A0} lo evaluamos de la siguiente manera:

$$C_{A0} = \frac{-\log(0.55)}{-\log(0.52)} \times 200 \times 0.01143$$

$$C_{A0} = 2.08992 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

En la Tabla 3.20 se muestran los valores obtenidos en la experimentación y los obtenidos del análisis de los datos.

Tabla 3.20. Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 55°C.

No.	t (hr)	V glicerina (ml)	M glicerina (gr)	N glicerina (mol)	C _R (mol/l)	C _A
1	0.00	0.02	0.0252	0.0003	0.0274	2.0899
2	0.25	0.55	0.6930	0.0075	0.7524	1.3648
3	0.50	0.83	1.0458	0.0114	1.1355	0.9818
4	0.75	1.05	1.3230	0.0144	1.4365	0.6808
5	1.00	1.16	1.4616	0.0159	1.5870	0.5303
6	1.25	1.2	1.5120	0.0164	1.6417	0.4756
7	1.50	1.19	1.4994	0.0163	1.6280	0.4893

La ecuación de regresión para C_A se expresa de la siguiente forma:

$$C_A = -0.608 t^3 + 2.3635 t^2 - 3.2929 t + 2.0808$$

$$R^2 = 0.9988$$

En el Gráfico 3.13, se observa la tendencia de la concentración de los triglicéridos con respecto al tiempo a 55 °C.

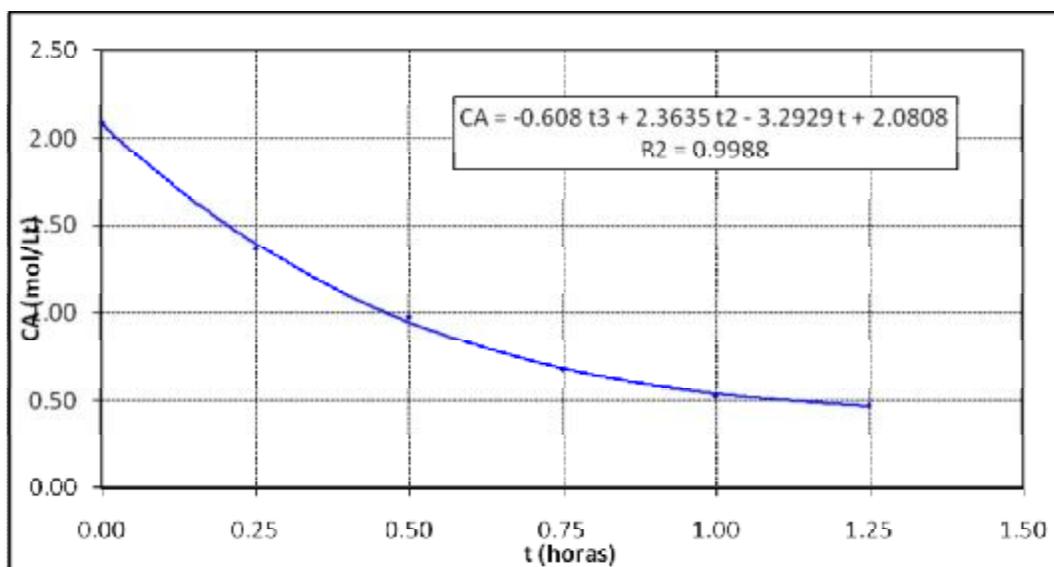


Gráfico 3.13. Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo a temperatura de 55°C.

Al sacar la derivada de la ecuación de C_A :

$$-r_A = 1.95237t^2 - 4.86579t + 3.32385$$

La Tabla 3.21 muestra los resultados obtenidos de la linealización de los datos:

Tabla 3.21. Resultados Obtenidos Gráfico a temperatura de 55°C.

No.	$-r_A$	$\ln(C_A)$	$\ln(-r_A)$
1	2.6654	0.7065	0.9803
2	1.7130	0.3732	0.5382
3	1.0435	0.1644	0.0426
4	0.6570	-0.0997	-0.4200
5	0.5535	-0.2286	-0.5915

En la figura 3.14 se muestra la regresión lineal a 55°C.

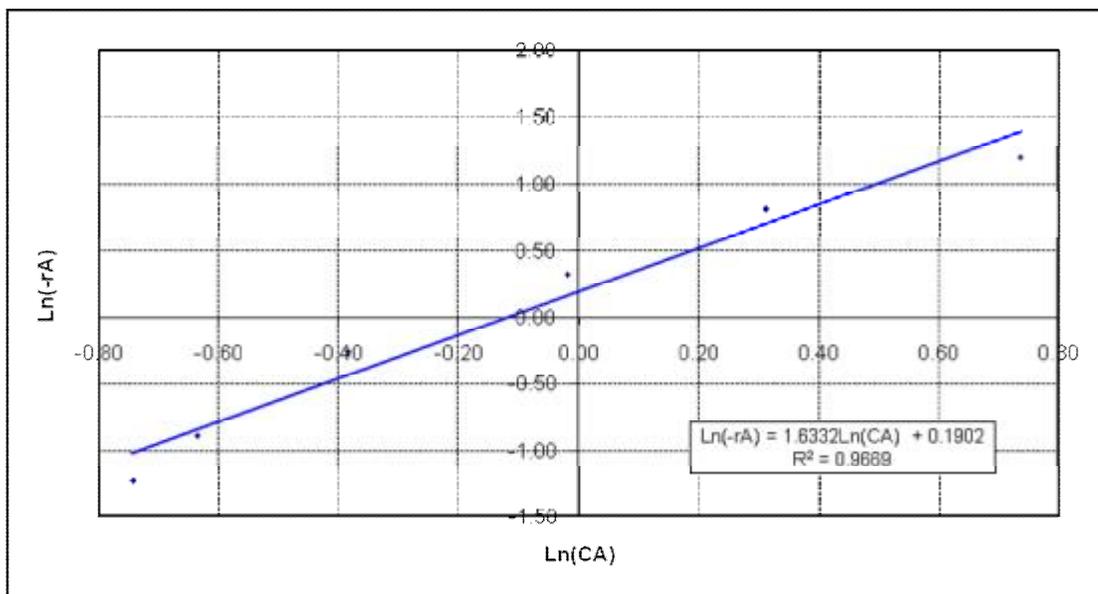


Gráfico 3.14. Regresión Lineal a temperatura de 55°C.

Al tener el modelo cinético linealizado se tiene:

$$\ln(-r_A) = n \times \ln(C_A) + \ln(K)$$

Al comparar con la ecuación de la regresión se sacan los valores de n y k y se forma la ecuación cinética para 55°C que será:

$$-r_A = 1.209 C_A^{1.6332} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{h}}$$

El Gráfico 3.15 muestra la tendencia de los triglicéridos a todas la temperaturas de trabajo vrs el tiempo.

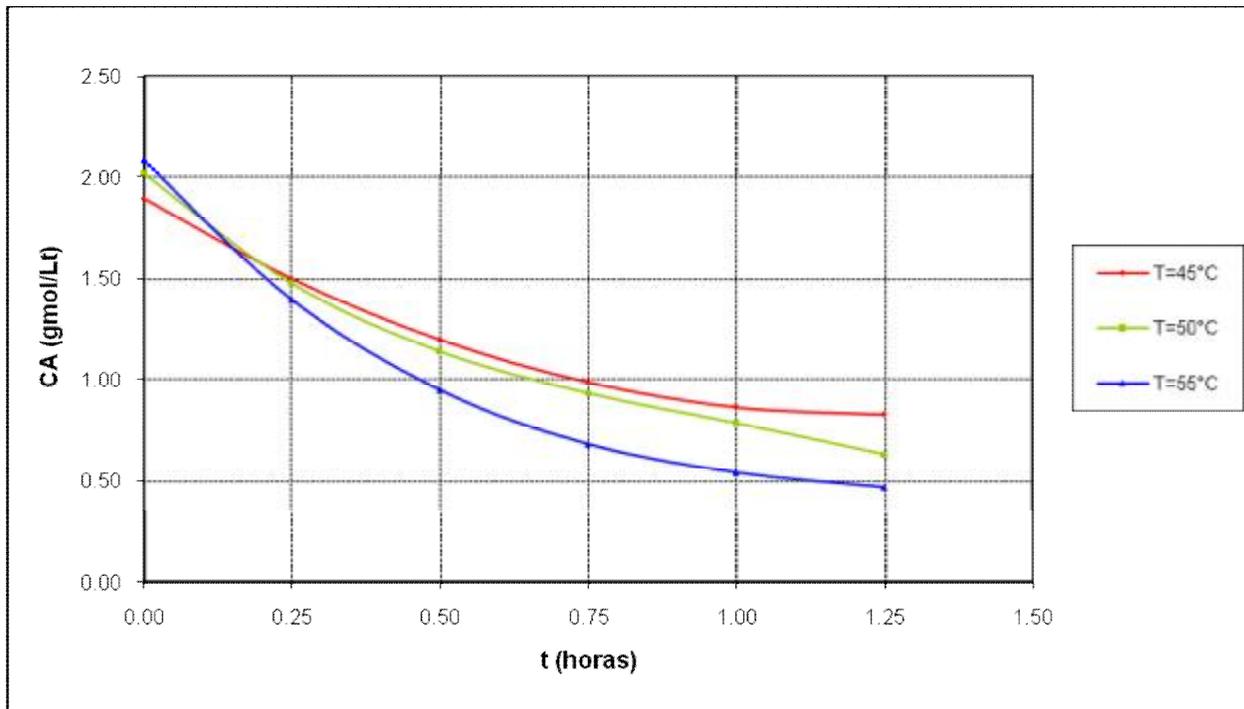


Gráfico 3.15. Concentración de Triglicéridos respecto al tiempo diferentes temperaturas.

En el gráfico anterior se puede ver la marcada diferencia de las concentraciones con respecto a la temperatura.

d. Ecuación cinética en función de la temperatura.

En la Tabla 3.22 se expresan los valores utilizados para determinar la constantes de la ecuación de Arrhenius.

Tabla 3.22. Resultados de cálculos obtenidos a todas las temperaturas.

T	K	1/T	Ln(k)
318.15	0.5529	0.003143	-0.592578
323.15	0.811	0.003095	-0.209487
328.15	1.209	0.003047	0.189794

En la figura 3.16 se muestra la regresión lineal a de todas las K con respecto a la temperatura.

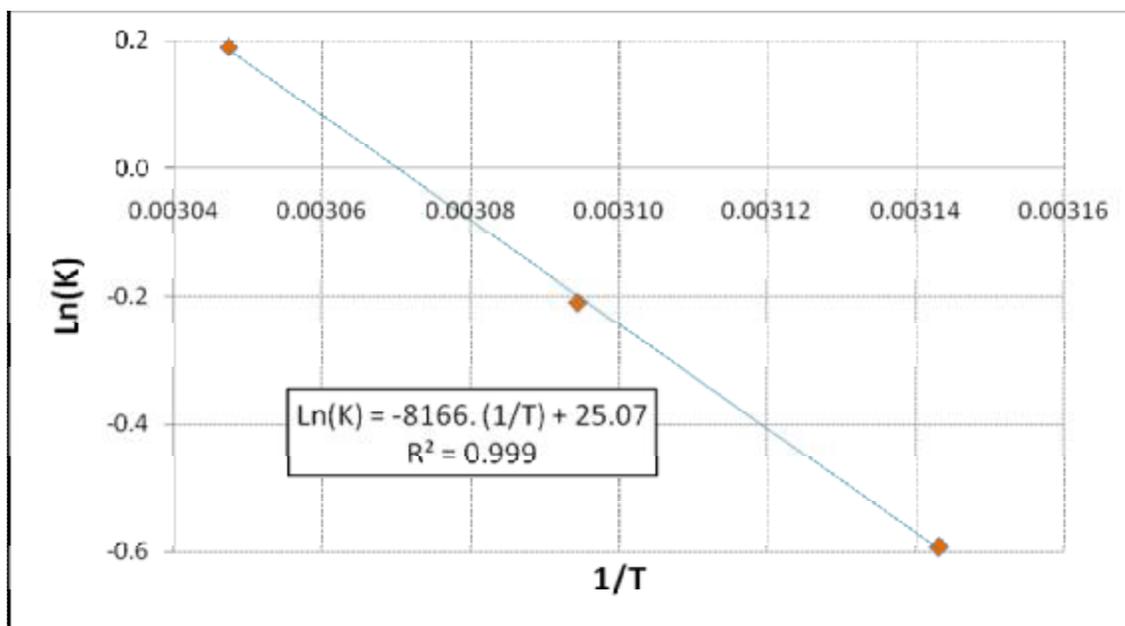


Gráfico 3.16. Regresión Lineal a todas las temperaturas.

El modelo linealizado de Arrhenius es:

$$\ln(K) = \ln(K_0) + \left(\frac{-E}{R}\right) \frac{1}{T}$$

Al comparar la con la ecuación de la regresión se obtienen los valores de E y K_0 y el modelo de K queda:

$$k = 5.76525 \times 10^{10} e^{\frac{-8068.65}{T}}$$

Donde:

$$K_0 = e^{25.07} = 5.76525 \times 10^{10}$$

$$-\frac{E}{R} = -8166.0; \text{ si } R = 0.001986 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$E = 16.2177 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Tomando una media de los tres órdenes de reacción que nos dieron:

$$\frac{n1 + n2 + n3}{3} = \frac{2.0598 + 1.7447 + 1.6332}{3} = 1.81$$

La ecuación cinética a todas las temperaturas es:

$$-r_A = 5.76525 \times 10^{10} e^{\frac{-8068.65}{T}} C_A^{1.81} \text{ mol/l-h}$$

CAPÍTULO IV: DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL EQUIPO

El diseño de todo equipo, requiere un análisis minucioso de las condiciones, parámetros, y naturaleza de la reacción, para poder efectuar un diseño conforme, a las necesidades del sistema reaccionante y utilizar el equipo en sus condiciones optimas de operación, para la obtención de mayores beneficios.

4.1. DISEÑO DEL SISTEMA DE REACTORES A ESCALA DE LABORATORIO.

A partir de los estudios que se han llevado a cabo acerca de la producción de biodiesel, se han determinado los siguientes aspectos con relación al proceso (Costa, et. al., 2005):

- a. La reacción es reversible, homogénea y catalizada.
- b. La reacción es isotérmica: Se mantiene a una temperatura moderada de 50°C a 60°C constante durante la reacción.
- c. La reacción generalmente se realiza a presión atmosférica, para garantizar que todos los compuestos estén en fase líquida.

Teniendo en cuenta estos puntos, el tipo de reactor que se ajusta a estos aspectos es un reactor de tipo *Discontinuo* (Chamorro & Seijas, 2006).

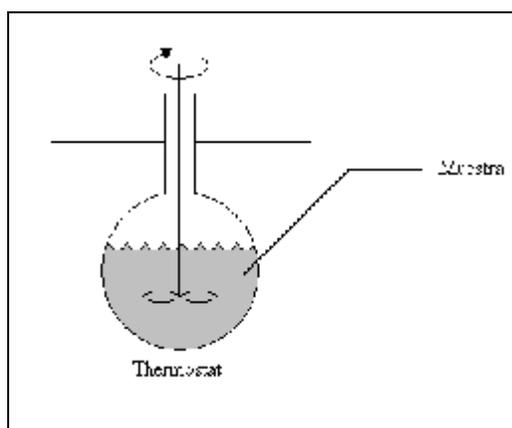


Figura 4.1. Esquema de un reactor discontinuo.

Según Levenspiel (1995), el reactor discontinuo, se caracteriza por la variación en el grado de reacción y en las propiedades de la mezcla reaccionante con el transcurso del tiempo. La Figura 4.1 muestra un esquema del reactor discontinuo.

Los reactores discontinuos son utilizados principalmente para reacciones en fase líquida y en reacciones a presiones bajas y moderadas.

Los reactores discontinuos o semicontínuos, por lo general se construyen en forma de tanque cilíndrico de orientación vertical provistos de un agitador para mantener una mezcla completa de todos los compuestos.

Las tres dimensiones del reactor suelen ser semejantes, con el objeto de obtener un buen grado de mezclado y una distribución de temperatura uniforme y un menor consumo de materiales en su construcción. La agitación puede provenir de agitadores mecánicos ajustados al equipo o por circulación forzada a través de una bomba interna o externa (Torres, 2005).

Efectuando un balance de materia para un reactor discontinuo, referido a cualquier componente A, para lo cual se ha de seleccionar el componente limitante. Como en un reactor discontinuo la composición es uniforme en cada instante, podemos efectuar el balance referido a todo el reactor. Teniendo en cuenta que durante la reacción no entra ni sale fluido del sistema, la Ec. 4.1, referida al componente A será (Levenspiel, 1995):

$$\textit{entrada} = \textit{salida} + \textit{desaparición} + \textit{acumulación}$$

o bien

$$-\left(\begin{array}{c} \textit{Caudal o velocidad de } i \\ \textit{transformado por reacción} \\ \textit{química en el elemento de volumen} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \textit{Caudal o velocidad de} \\ \textit{acumulación de } i \textit{ en el} \\ \textit{elemento de volumen.} \end{array} \right) \quad 4.1$$

Donde:

$$\begin{array}{l} \text{Desaparición de A} \\ \text{por reacción,} \\ \text{mol / tiempo} \end{array} = (-r_A)V$$

$$\begin{array}{l} \text{Acumulación de A,} \\ \text{mol / tiempo} \end{array} = -N_{Ao} \frac{dX_A}{dt}$$

Sustituyendo en la Ec. 4.1:

$$(-r_A)V = -N_{Ao} \frac{dX_A}{dt} \quad 4.2$$

Efectuando operaciones e integrando, resulta:

$$t = N_{Ao} \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \quad 4.3$$

Esta es la ecuación general que nos da el tiempo necesario para que se alcance una conversión X_A , en condiciones de operación isotérmica o no isotérmica; el volumen del fluido reaccionante y la velocidad de reacción quedan bajo el signo integral porque, en general, varían durante el transcurso de la reacción.

Considerando que la densidad del fluido permanece constante a la temperatura a la cual se lleva la reacción, la Ec. 4.3 se expresa así:

$$t = C_{Ao} \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad 4.4$$

4.1.1. Parámetros de Dimensionamiento en un RDI.

Para establecer las ecuaciones de funcionamiento de un reactor químico, se deben establecer los siguientes parámetros de dimensionamiento:

- a. **Tiempo de residencia:** El tiempo de residencia se compone de la sumatoria de los diferentes tiempos siguientes:

$$t_T = t_{ll} + t_v + t_c + t_i + t_R \quad 4.5$$

La Tabla 4.1 presenta un resumen de los valores de los diferentes tiempos involucrados en la operación del reactor discontinuo.

Tabla 4.1. Determinación de los diferentes tiempos que se incluyen en el tiempo de Residencia para un Reactor Discontinuo.

Tiempo de Residencia	Símbolo	Valor
- Tiempo total requerido para llenar	t_{ll}	10 segundos para alimentar 1.5 l de grasa de pollo
- Tiempo total requerido para vaciar	t_v	10 segundos
- Tiempo necesario para limpiar el reactor entre lotes	t_c	7 minutos, incluye lavado y secado del reactor
- Tiempo para llevar a temperatura de ignición	t_i	15 minutos
- Tiempo de reacción	t_R	Depende de la temperatura de trabajo y la etapa de reacción de producción de biodiesel.

Con las ecuaciones de velocidad de reacción determinadas en el capítulo tres para las dos etapas de la reacción de producción de biodiesel, determinamos el valor del

tiempo de reacción de la Ec. 4.4 y el tiempo de residencia de la Ec. 4.5 para las condiciones experimentales de cada etapa:

Para la etapa de esterificación la ecuación de la velocidad de reacción es:

$$-r_A = 8.73697 \times 10^{11} e^{\frac{-8539.6}{T}} C_A^{0.78} \text{ mol/l-h}$$

La Tabla 4.2 presenta el tiempo de reacción a las diferentes temperaturas de trabajo para la etapa de esterificación.

Tabla 4.2. Tiempos de reacción para la etapa de Esterificación.

Parámetros de Operación	Pruebas		
	1	2	3
Temperatura, T (°C)	40	45	50
Concentración inicial de ácidos grasos libres, C _{A0} (mol/l)	16.978	18.540	16.980
Concentración final de ácidos grasos libres, C _{Af} (mol/l)	1.813	1.081	1.240
Tiempo de reacción, t _R (h)	2:40	2:05	1:15
Tiempo de residencia, t _T (h)	3:02	2:27	1:37

Para la etapa de transesterificación la ecuación de la velocidad de reacción es:

$$-r_A = 5.76525 \times 10^{10} e^{\frac{-8068.65}{T}} C_A^{1.81} \text{ mol/l-h}$$

La Tabla 4.3 presenta el tiempo de reacción a las diferentes temperaturas de trabajo para la etapa de transesterificación.

Tabla 4.3. Tiempos de reacción para la etapa de Transesterificación.

Parámetros de Operación	Pruebas		
	1	2	3
Temperatura, T (°C)	45	50	55
Concentración inicial de triglicéridos, C _{A0} (mol/l)	1.904	2.027	2.090
Concentración final de triglicéridos, C _{Af} (mol/l)	0.8317	0.6315	0.4756
Tiempo de reacción, t _R (h)	1:51	1:32	1:18
Tiempo de residencia, t _r (h)	2:13	1:54	1:40

b. Volumen del Reactor.

Se desea procesar 4.5 l de grasa de pollo al día, considerando 8 horas de trabajo al día y un volumen de reactor equivalente al volumen de cada lote para un RDI, el cual es determinado para cada etapa con la siguiente ecuación:

$$V_R = \frac{\text{Volumen de grasa de pollo a procesar, Lt/día}}{\text{Conversión}} \times \frac{\text{Tiempo de residencia, min/batch}}{\text{Tiempo de operación del reactor, min/día}} \quad 4.6$$

- **Etapas de Esterificación.**

La Tabla 4.4 contiene los volúmenes del reactor para la etapa de esterificación a todas las temperaturas.

Tabla 4.4. Volumen de Reactor para la Etapa de Esterificación.

Parámetros de Operación	Pruebas		
	1	2	3
Temperatura, T (°C)	40	45	50
Volumen de grasa de pollo a procesar en un día (l/día)	4.5	4.5	4.5
Conversión, X_A	0.89	0.94	0.93
Tiempo de residencia, t_r (min/lote)	182	147	97
Tiempo de operación del reactor (min/día)	480	480	480
Volumen del Reactor, V_R (l/lote)	1.92	1.47	0.98

- **Etapa de Transesterificación.**

La Tabla 4.5 contiene los volúmenes de para la etapa de transesterificación a todas las temperaturas.

Tabla 4.5. Volumen de Reactor para la Etapa de Transesterificación.

Parámetros de Operación	Pruebas		
	1	2	3
Temperatura, T (°C)	45	50	55
Volumen de grasa de pollo a procesar en un día (l/día)	4.5	4.5	4.5
Conversión, X_A	0.60	0.69	0.77
Tiempo de residencia, t_r (min/lote)	133	114	100
Tiempo de operación del reactor (min/día)	480	480	480
Volumen del Reactor, V_R (l/lote)	2.08	1.55	1.20

Con los valores obtenidos en las tablas anteriores, se define que el volumen máximo alcanzado para la primera etapa es de 1.92 l y el menor de 0.98 l. Para la segunda etapa, el mayor volumen alcanzado es de 2.08 l y el menor de 1.20 l.

Por lo tanto, la capacidad instalada de los reactores se fija en el máximo volumen alcanzado en las dos etapas de la reacción, por lo tanto es de 2.0 l.

c. Dimensiones:

Puesto que todos los procesos químicos giran en torno al reactor químico, es por lo tanto uno de los factores más importantes para determinar la economía general del proceso.

Al iniciar la tarea del diseño, se requiere de siguiente información:

- El tipo de reacción (simple o compleja).
- La necesidad de un catalizador.
- Las fases comprendidas.
- La modalidad de control de temperatura y presión (isotérmico, adiabático u otro, la necesidad de presión de vacío, etc.)
- La capacidad de producción.

Además, los datos básicos necesarios incluyen:

- Las expresiones químicas de velocidad y la variación de los parámetros de velocidad en función de la temperatura, la presión, etc.
- Las características de transferencia de calor y masa.
- Las propiedades de todos los componentes que participan en la reacción.

El reactor discontinuo, admite todos los reactivos al principio y los procesa según un curso predeterminado de reacción durante el cual no se alimenta o se extrae ningún

material, por lo común el reactor tiene la forma de un tanque con o sin agitación, y se usa primordialmente en una producción a pequeña escala.

En la figura 4.2 se consideran las medidas para el reactor discontinuo:

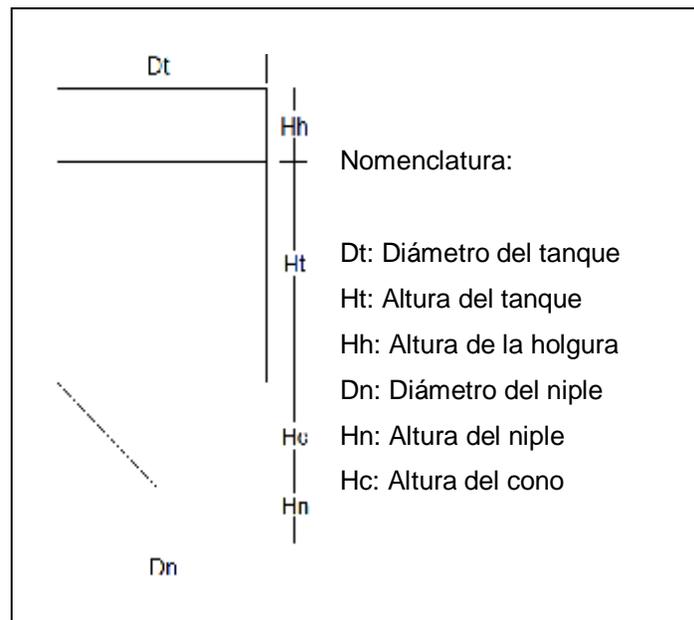


Figura 4.2. Esquema de las dimensiones del reactor.

Los cálculos desarrollados para el dimensionamiento del equipo se presentan en el Anexo 4.1.

Las dimensiones para el cilindro se muestran en la Tabla 4.6:

Tabla 4.6. Dimensiones del cilindro del reactor.

Dimensiones	Equivalencia	Valor
Ht	Volumen de 2000 cm ³ (2 l)	16.5 cm
Dt	75 % de H _t	12.4 cm
Hh	Con un 25 % de H _t de holgura	4.1 cm

Como es necesario separar los productos finales (glicerina y biodiesel), se utilizará el proceso de decantación, el cual será posible llevar a cabo por medio de un cono que se anexará en la parte inferior del reactor que estará conectado a una tubería con una válvula que permitirá regular la salida de las sustancias.

Las dimensiones a considerar para el cono se muestran en la figura 4.3:

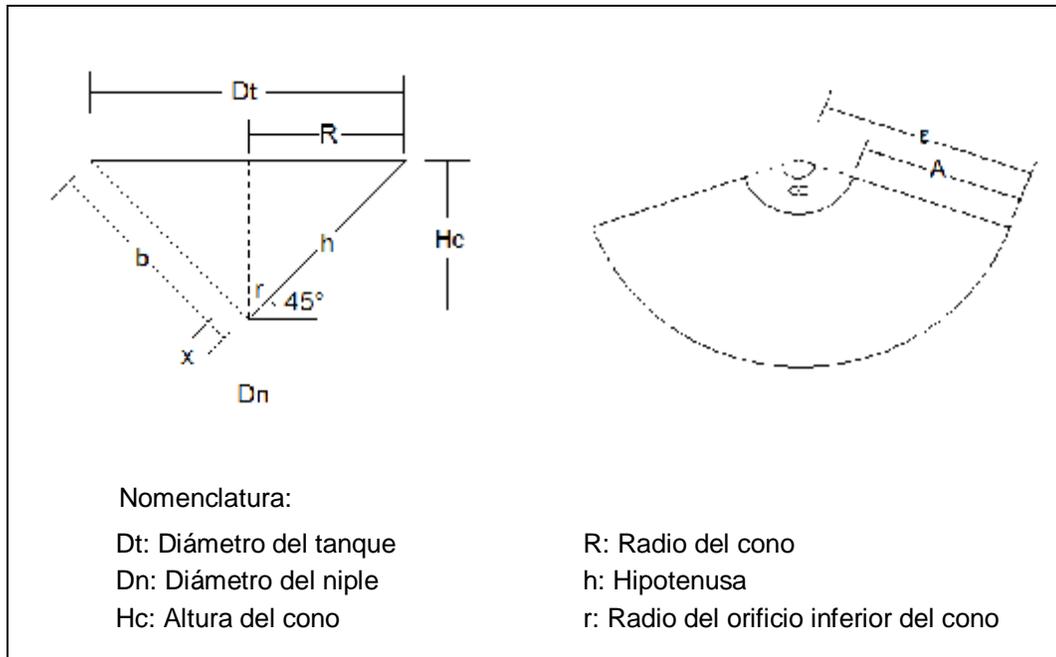


Figura 4.3. Esquema de las dimensiones del fondo cónico del reactor.

Las dimensiones calculadas para el cono se muestran en la Tabla 4.7:

Tabla 4.7. Dimensiones del fondo cónico del reactor.

Dimensiones	Equivalencia	Valor
Dn	Diámetro del orificio inferior	2.0 cm
r	Radio del orificio inferior	1.0 cm
R	Radio del cono	6.2 cm

Tabla 4.7. Dimensiones del fondo cónico del reactor. *Continuación*

h	Hipotenusa del área transversal del cono	9.0 cm
x	Hipotenusa del área transversal de la sección del orificio	1.5 cm
b	Longitud de la hipotenusa considerada en el cono	7.5 cm
A	Diferencia del radio mayor y menor	5.2 cm
α	Angulo de la sección del cono	124 °

La figura 4.4 muestra el esquema de las dimensiones de la chaqueta de agua:

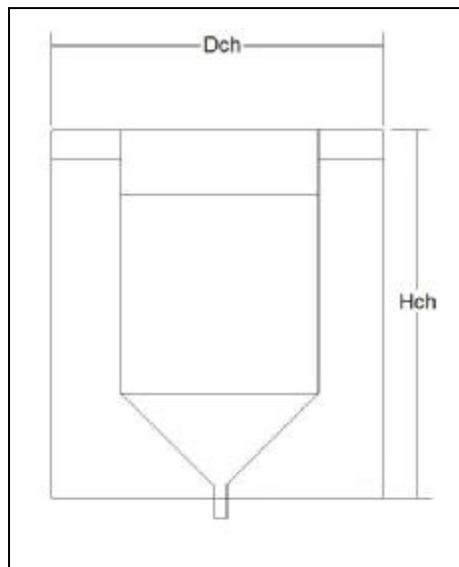


Figura 4.4. Esquema de la chaqueta del reactor.

Para lograr una temperatura constante en el sistema reaccionante, se diseña el reactor con una chaqueta de agua, con las dimensiones siguientes:

$$Hch = 28 \text{ cm}$$

$$Dch = 17.4 \text{ cm}$$

El volumen de agua necesario en la chaqueta es de: 7.9 l.

El reactor posee una tapadera cuya vista se muestra en la figura 4.5:

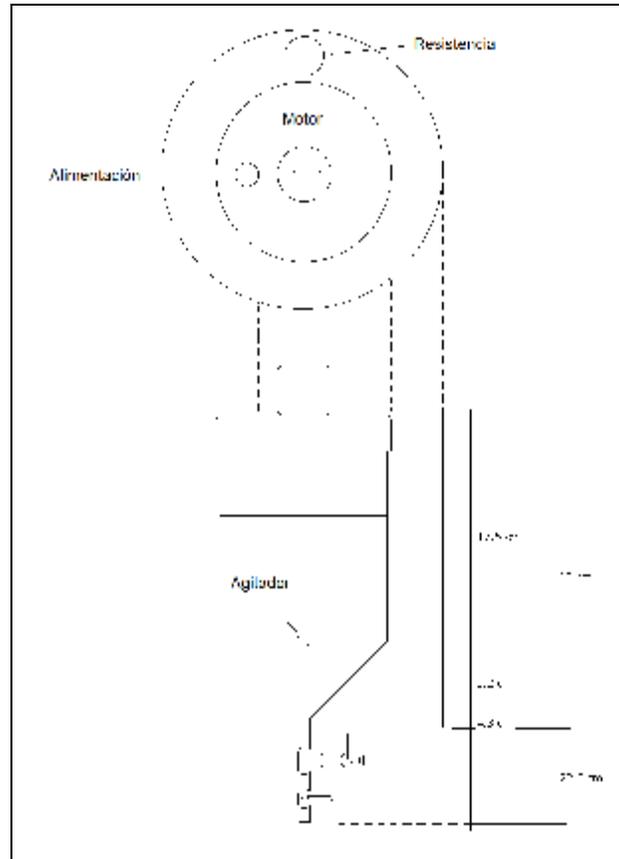


Figura 4.5. Vista superior y frontal del reactor.

La figura 4.6 muestra el esquema de los soportes de los reactores que se elaboraron de un material llamado depción, ajustando diferentes secciones de manera de darle la mejor fijeza al sistema.

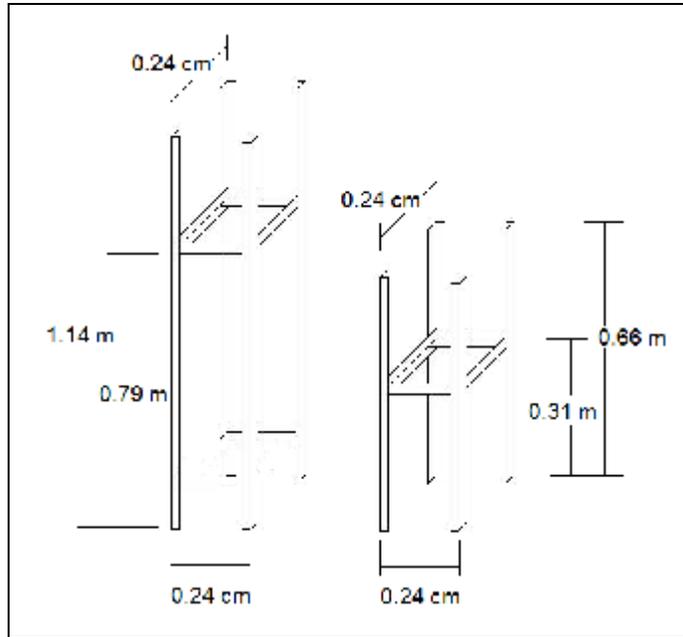


Figura 4.6. Esquema de los soportes de los reactores.

d. Balance de calor en el sistema de reactores.

La figura 4.7 muestra el esquema del sistema de transferencia de calor que se a analizado.

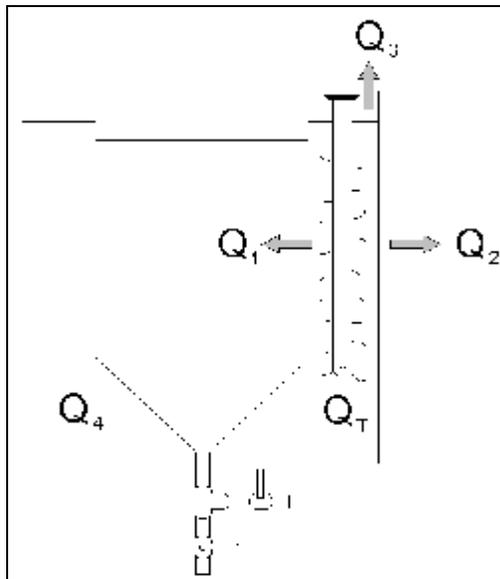


Figura 4.7. Diferentes calores involucrados en el balance de calor del reactor.

Al hacer balance del sistema se tiene que:

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Donde el valor de cada uno de esos calores está en la Tabla 4.8:

Tabla 4.8. Magnitudes de los calores involucrados en el balance de calor del sistema de los reactores.

CALOR	SIGNIFICADO	VALOR
Q ₁	Calor que se transmite por conducción al cilindro interior.	24.83 KJ
Q ₂	Calor que se transmite por conducción y sale por convección natural hacia los alrededores del sistema.	38.33 KJ
Q ₃	Calor que se pierde al evaporarse el agua por la parte superior de la chaqueta.	793.12 KJ
Q ₄	Calor utilizado para calentar el agua de su temperatura inicial a la de trabajo.	834.22 KJ
Q _T	Calor total proporcionado por la resistencia eléctrica.	1690.5 KJ

En el Anexo 4.2 se detalla el cálculo de cada uno de los calores involucrados en el balance de calor.

Determinamos a continuación en rendimiento de calor útil que brinda la resistencia de 1500 W:

$$\text{Rendimiento} = \frac{Q_1 + Q_4}{Q_T} = \frac{(24.83 + 834.22)}{1690.5} = 0.50816$$

$$\% \text{Rendimiento} = 50.816\%$$

4.1.2. Materiales Requeridos Para la Construcción del Sistema de Reactores a Escala de Laboratorio.

Para la selección de los materiales, se consideró la disposición más económica de estos, para lograr un equipo económico que cumpliera con las necesidades del desarrollo de las experimentaciones.

Los materiales que fueron utilizados para la construcción de los reactores se muestran en la Tabla 4.9:

Tabla 4.9. Materiales utilizados en la construcción del sistema de reactores.

Cantidad	Productos	Costo Unitario (\$)	Costo Total (\$)
1	Láminas de acero inoxidable de 1.73 m x 0.80 m	-	-
2	Agitadores de hélice	-	-
1	Motor de impresora Canon IP 1000	-	-
1	Motor de impresora Epson Stylus C65	-	-
4	Extensiones Depción de 0.90 m	-	-
4	Niples con rosca de ½ x 1 ½" de acero inoxidable	2.90	11.60
2	Niples con rosca de ½ x 4" de acero inoxidable	4.90	9.80
2	Niples con rosca de ½" de hierro galvanizado	0.20	0.40
1	Niple con rosca de ½ x 12" de hierro galvanizado	0.82	0.82
4	Válvulas de bola 150 lbs de ½" de hierro galvanizado	6.40	25.60
1	Lb de estaño puro para soldar	13.00	13.00
1	Lb de plomo para soldar	2.00	2.00
1	Codo de 90 ° de hierro galvanizado	0.34	0.34
2	Uniones T de acero inoxidable ½"	3.00	6.00
2	Soportes de madera para las resistencias	1.50	3.00
2	Tomacorrientes macho	0.70	1.40
2	Metros de cable silicone para elevadas temperaturas	1.20	2.40
2	Sistemas eléctricos para el control de la temperatura	40.00	80.00
2	Extensiones Depción de 2.5 m	8.00	16.00
2	Construcción de los reactores	20.00	40.00
2	Resistencias de 1500 watts	9.00	18.00
2	Embudos de plástico	0.67	1.34
1	Juego de llaves allen	3.75	3.75
40	Arandelas planas	0.03	1.20
2	Adaptadores eléctricos para los motores	7.89	15.78
40	Pernos con hexagonal	0.07	2.80
2	Pegamento para metales	4.00	8.00
2	Frascos de pintura en Spray	1.95	3.90
1	Cinta teflon	0.25	0.25
Costo Total			\$267.38

4.1.3. Construcción y Adecuación de los Diferentes Sistemas que Componen los Reactores.

Se diseñó un sistema de dos reactores discontinuos, uno específico para la etapa 1 del proceso productivo y otro para la etapa 2, como lo muestra la figura 4.8.

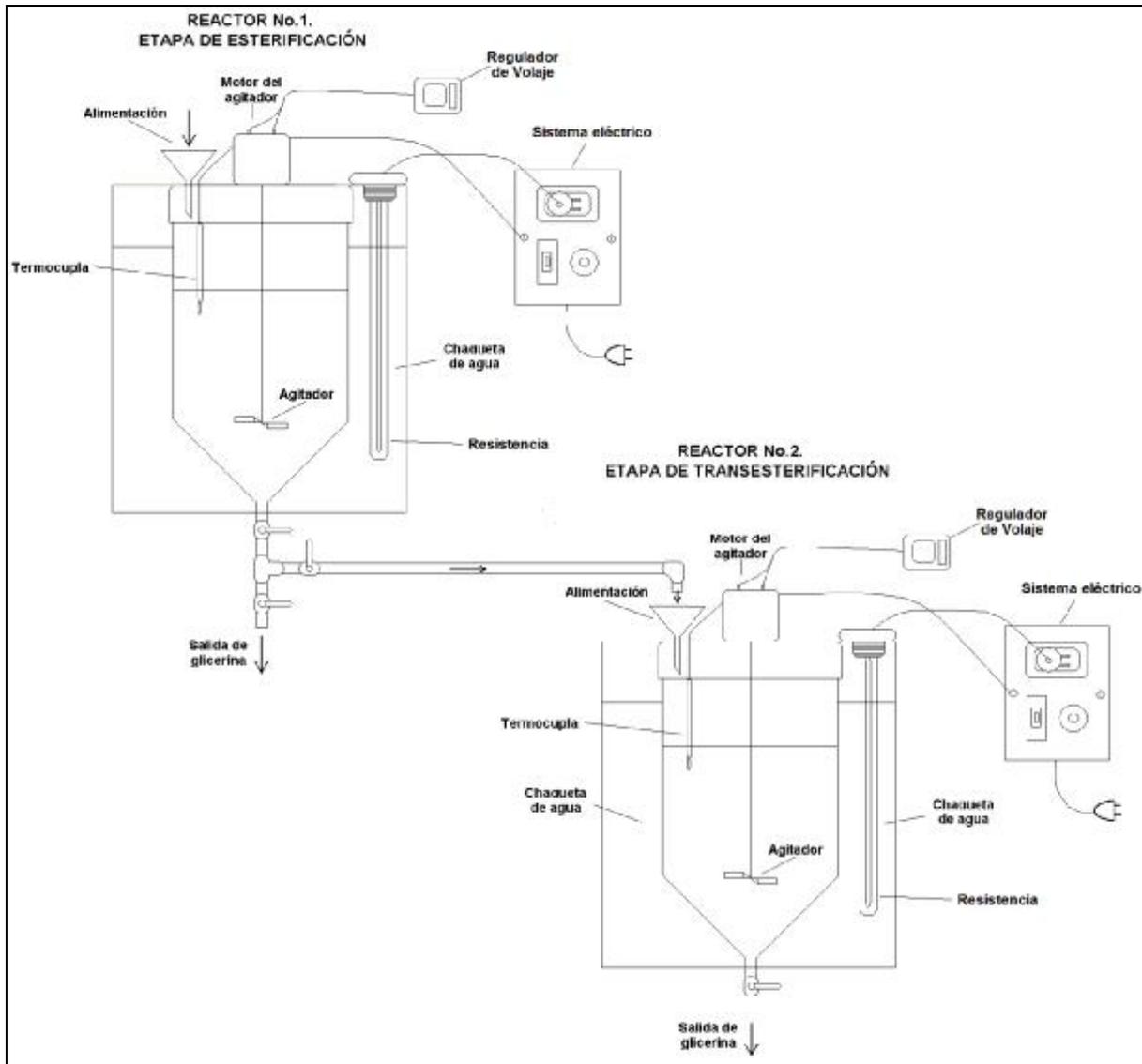


Figura 4.8. Sistema de reactores para la producción de Biodiesel en dos etapas.

4.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y OBTENCION DE DATOS EXPERIMENTALES EN EL SISTEMA DE REACTORES.

Para el funcionamiento óptimo de los reactores construidos se planea tener en cuenta el efecto de tres variables que afectan la producción de biodiesel como lo son:

- a. Temperatura.
- b. Relación de alimentación de catalizador.
- c. Velocidad de agitación.

Se tomaron estos parámetros como los efectos más importantes al investigar en la bibliografía (Noureddini, 1997). A la vez se consideran tres niveles de intensidad diferentes para cada uno de estos efectos lo que indica que el experimento más adecuado es un diseño factorial 3^3 , con una cantidad de pruebas a realizar de 30; investigando otra alternativa que se aplique al diseño de experimento que se ajuste a nuestro estudio se encuentra los “Diseños de Box-Behnken”, que es más acorde con la disposición de pruebas a realizar.

4.2.1. Diseños de Box-Behnken (Lawson, 1992)

Este tipo de experimentos son una alternativa para la estimación de superficies de respuesta ya que estos presentan dos ventajas sobre los diseños compuestos centrales que son:

- a. Utilizan menos experimentos.
- b. En estos experimentos existen solamente tres niveles de intensidad, mientras en los diseños de compuestos centrales pueden presentar hasta cinco.

El diseño de tres variables de Box-Behnken se ilustra gráficamente en la Figura 4.9:

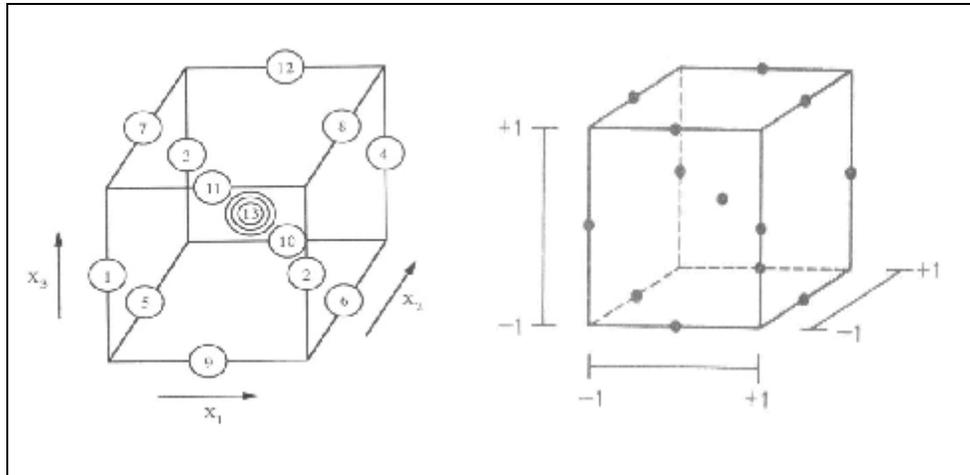


Figura 4.9. Diseño de Box-Behnken para tres factores.

Obsérvese en la Figura 4.9 que el diseño de Box-Behnken no contiene puntos en los vértices de la región cúbica creada por los límites superior e inferior para cada variable. Esto podría ser ventajoso cuando los puntos en las esquinas del cubo representan combinaciones factor-nivel que son prohibitivamente costosas o imposibles de rastrear debido a restricciones físicas del proceso.

El diseño de la Tabla para tres variables se presenta en la Tabla 4.10:

Tabla 4.10. Diseño de Box-Behnken para tres factores.

<i>Exp.</i>	<i>X1</i>	<i>X2</i>	<i>X3</i>
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

El diseño mostrado en la Tabla 4.10 consiste en todos los posibles pares de factores 2^2 , el factor no considerado se mantiene en cero o su nivel medio, añadiendo los puntos centrales. La estructura es la misma si se tienen de tres a cinco factores; cuando se tienen de seis a nueve el diseño está integrado con factoriales 2^3 + puntos centrales.

También se debe enfatizar que estos diseños satisfacen el criterio de rotabilidad (casi en su totalidad), la varianza uniforme y se pueden estructurar en dos o más bloques, cuando el número de factores k se encuentra entre cuatro y siete.

4.3. APLICACIÓN DEL ANALISIS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA OBTENCIÓN DE LOS PARAMETROS OPTIMOS DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE REACTORES.

Tomando en cuenta los criterios anteriores y a la investigación bibliográfica realizada se pueden plantear las condiciones de trabajo para cada una de las etapas de la reacción de biodiesel en el proceso productivo desarrollado en este trabajo.

4.3.1. Etapa de Esterificación.

Se consideraran los tres factores en los tres niveles como están en la Tabla 4.11:

Tabla 4.11. Factores y niveles considerados en las experimentaciones de la Etapa 1.

FACTORES \ NIVEL	Bajo (-1)	Medio (0)	Alto (1)
Temperatura (X1)	40°C	45°C	50°C
Nivel de Agitación (X2)	210 RPM	420 RPM	780 RPM
Relación de Alimentación de Catalizador (H ₂ SO ₄) (X3)	0.1% v/v	0.3% v/v	0.5% v/v

Para esta etapa se desarrollan 15 pruebas, que son las requeridas por el método, las cuales se definen individualmente por el siguiente conjunto de efectos mostrados en la Tabla 4.12:

Tabla 4.12. Diseño de Box-Behnken para los tres factores y tres niveles
Evaluados en la etapa de Esterificación.

Exp.	Temperatura (°C)	Nivel de Agitación (RPM)	Relación de Alimentación de Catalizador (% v/v)
1	40	210	0.1
2	50	210	0.1
3	40	780	0.5
4	50	780	0.5
5	40	420	0.3
6	50	420	0.3
7	40	420	0.3
8	50	420	0.3
9	45	210	0.1
10	45	780	0.5
11	45	210	0.1
12	45	780	0.5
13	45	210	0.1
14	45	210	0.1
15	45	210	0.1

Después de realizar las experimentaciones definidas por el método de Box-Behnken, en el equipo diseñado para dicho objetivos, se obtuvieron los siguientes resultados, que serán útiles para la determinación de las variables óptimas para la producción de biodiesel.

4.3.2. Resultados obtenidos para la Etapa de Esterificación.

En esta etapa, la variable de respuesta es la *conversión de ácidos grasos libres* presentes en la grasa de pollo a triglicéridos, el cual es el reactivo principal para producir biodiesel.

La conversión se define de la siguiente forma:

$$\text{Conversión A.G.} = \frac{C_{A.G.o} - C_{A.G.f}}{C_{A.G.o}}$$

En la Tabla 4.13 se detallan los resultados obtenidos en las pruebas realizadas para esta la etapa de esterificación:

Tabla 4.13. Resultados obtenidos del desarrollo de las pruebas de la Etapa 1.

Prueba	t residencia (hr)	V _{NaOH} SB (ml)	Concentración A.G. (mol/l)	Conversión de A.G.
1	03:00	0.6	17.910	0.2372
2	01:30	0.65	19.403	0.1737
3	03:00	0.5	14.925	0.3644
4	01:30	0.2	5.970	0.7457
5	03:00	0.64	19.104	0.1864
6	01:30	0.59	17.612	0.2499
7	03:00	0.6	17.910	0.2372
8	01:30	0.3	8.955	0.6186
9	02:00	0.69	20.597	0.1228
10	02:00	0.49	14.627	0.3770
11	02:00	0.5	14.925	0.3644
12	02:00	0.35	10.448	0.5550
13	02:00	0.4	11.940	0.4915
14	02:00	0.5	14.925	0.3644
15	02:00	0.25	7.463	0.6822

Para ver con mayor detalle los cálculos realizados para obtener estos valores, referirse al anexo 4.3.

El análisis de superficie de respuesta (ver anexo 4.4.), es realizado utilizando el programa Statgraphic 5.0 Plus, de donde se obtienen graficas y las Tablas de análisis estadístico, considerando como variable de respuesta para etapa 1 la conversión de los ácidos grasos.

Se parte de un modelo cuadrático debido a que ya se había trabajado en la significancia de las variables, por tal razón no se necesito hacer un colado de variables y por eso se trabajo directamente con un modelo cuadrático con el tipo de diseño de Box-Benhken, de acuerdo a esto se realizan los análisis que se muestran en las Tablas 4.14 y Tabla 4.15 tomando en cuenta todos los efectos:

Tabla 4.14. Análisis de Varianza para la Conversión de Ácidos Grasos.

Variables	Suma de Cuadrados	Df	Media Cuadrada	F- Cociente	P-valores
A:temp	0.0727139	1	0.0727139	5.93	0.0590
B:RPM	0.163592	1	0.163592	13.35	0.0147
C:cat	0.0880111	1	0.0880111	7.18	0.0438
AA	0.0248952	1	0.0248952	2.03	0.2134
AB	0.0494618	1	0.0494618	4.04	0.1008
AC	0.0252651	1	0.0252651	2.06	0.2106
BB	0.00935581	1	0.00935581	0.76	0.4223
BC	0.00101124	1	0.00101124	0.08	0.7855
CC	0.0427189	1	0.0427189	3.49	0.1209
Total error	0.0612818	5	0.0122564		
Total (corr.)	0.529359	14			

R-cuadrado = 88.4234 %

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 67.5855 %

Error estandar de Estimación = 0.110708

Error absoluto de la media = 0.0437967

Estadístico de Durbin-Watson = 1.9333 (P=0.7920)

La Tabla 4.14 de ANOVA reparte la variabilidad de la conversión en cada sección para cada uno de los efectos. Se prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media cuadrada contra una estimación del error experimental. En este caso, cuatro efectos tienen P-valores menores de 0.10, indicando que son perceptiblemente diferentes de cero con un grado de confianza de 90.0%.

La R-cuadrada indica que el modelo generado explica el 88.4234% de la variabilidad en el conversión. La estadística R-cuadrada ajustada, que es más conveniente para comparar modelos con diversos números de variables independientes, es 67.5855%.

El error estándar de la estimación demuestra que la desviación estándar de las residuales puede ser de 0.110708. El error absoluto medio (MAE) de 0.0437967 es el valor medio de las residuales.

La estadística de Durbin-Watson (DW) prueba las residuales para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en la cual ocurren en la Tabla de datos. Puesto que el P-valor es mayor de 5.0%, no hay indicación de una autocorrelación seria en las residuales en el nivel de significación 5.0%.

El gráfico 4.1 nos muestra el diagrama de pareto estandarizado de la conversión de los ácidos grasos libres.

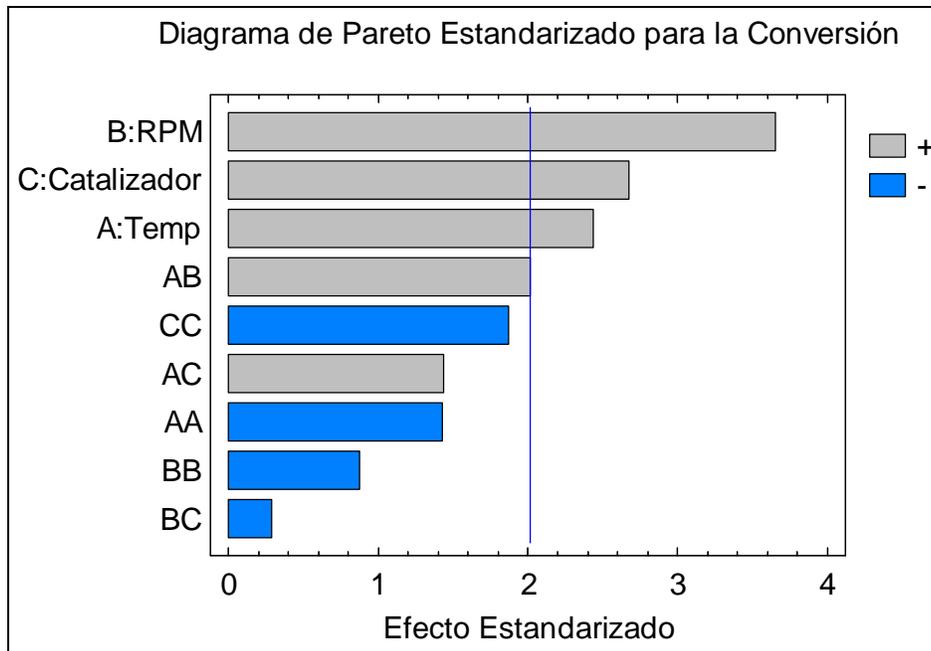


Gráfico 4.1. Diagrama de Pareto estandarizado para los datos de conversión.

Tabla 4.15. Coeficientes de Regresión para la Conversión.

Coeficiente	Valor
Constante	0.5127
A:temp	0.0953375
B:RPM	0.143
C:cat	0.104888
AA	-0.0821125
AB	0.1112
AC	0.079475
BB	-0.0503375
BC	-0.0159
CC	-0.107562

La Tabla 4.15 exhibe los coeficientes de regresión que se han calculados a los datos.

La ecuación del modelo calculado es:

$$\begin{aligned}
 \text{Conversión} = & 0.5127 + 0.0953375 \times \text{temp} + 0.143 \times \text{RPM} + 0.104888 \times \text{Cat} \\
 & - 0.0821125 \times \text{temp}^2 + 0.1112 \times \text{temp} \times \text{RPM} + 0.079475 \times \text{temp} \times \text{Cat} \\
 & - 0.0503375 \times \text{RPM}^2 - 0.0159 \times \text{RPM} \times \text{Cat} - 0.107562 \times \text{Cat}^2
 \end{aligned}$$

donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

Al tomar en cuenta el análisis de la varianza y ver que solo son 4 los efectos que realmente son significativos (valores en rojo) se decide realizar de nuevo el análisis excluyendo a los efectos que no son significativos, los valores obtenidos se presentan en las Tablas 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19.

Tabla 4.16. Análisis de Varianza para la Conversión.

Variables	Suma de Cuadrados	Df	Media Cuadrada	F- Cociente	P-valores
A:Temp	0.0727139	1	0.0727139	4.67	0.0559
B:RPM	0.163592	1	0.163592	10.51	0.0088
C:Catalizador	0.0880111	1	0.0880111	5.66	0.0387
AB	0.0494618	1	0.0494618	3.18	0.1049
Total error	0.155581	10	0.0155581		
Total (corr.)	0.529359	14			

R-cuadrado = 70.6096 %

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 58.8535 %

Error estandar de Estimación = 0.124732

Error absoluto de la media = 0.0683279

Estadístico de Durbin-Watson = 2.31813 (P=0.7425)

La estadística R-Cuadrada indica que el modelo generado explica 70.6096% de la variabilidad en el conversión. La estadística R-Cuadrada ajustada, que es más

conveniente para comparar modelos con diversos números de variables independientes, es 58.8535%.

El error estándar de la estimación demuestra la desviación estándar de las residuales que es 0.124732. El error absoluto medio (MAE) de 0.0683279 es el valor medio de las residuales.

La estadística de Durbin-Watson (DW) prueba las residuales para determinar si hay alguna correlación significativa basada en la orden en la cual ocurren en la Tabla de datos. Puesto que el P-valor es mayor de 0.10, no hay indicación de la autocorrelación seria en las residuales.

El gráfico 4.2 muestra un diagrama de Pareto en donde están los efectos más significativos que afectan a la variable respuesta conversión.

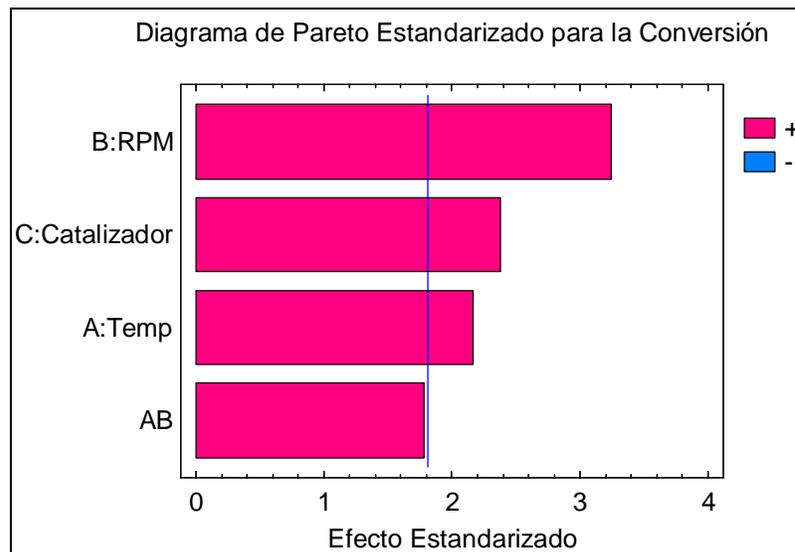


Gráfico 4.2. Diagrama de Pareto estandarizado para los efectos más representativos para los datos de conversión.

Tabla 4.17. Coeficientes de Regresión para la Conversión.

Coeficiente	Valor
constante	0.384693
A:Temp	0.0953375
B:RPM	0.143
C:Catalizador	0.104888
AB	0.1112

La Tabla 4.17 exhibe los coeficientes de regresión que se han calculados a los datos. La ecuación del modelo calculado es:

$$\text{Conversión} = 0.384693 + 0.0953375 \times \text{temp} + 0.143 \times \text{RPM} + 0.104888 \times \text{Cat} + 0.1112 \times \text{Temp} \times \text{RPM}$$

donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

La tabla 4.18 contiene la información sobre los valores de Conversión generados usando el modelo obtenido. La Tabla incluye:

1. El valor observado de Conversión
2. El valor que se espera de Conversión usando el modelo obtenido.
3. Límites del 95.0% confianza para la respuesta media.

Tabla 4.18. Resultados Estimados para la Conversión.

Observado		Generado	L.C. Inferior 95.0%	L.C. Superior 95.0%
<i>fila</i>	<i>Valor</i>	<i>Valor</i>	media	media
1	0.2499	0.375143	0.218749	0.531538
2	0.4915	0.384693	0.312934	0.456452
3	0.2372	0.394243	0.237849	0.550638
4	0.6186	0.584918	0.428524	0.741313
5	0.3644	0.384693	0.312934	0.456452
6	0.3644	0.321156	0.111945	0.530367
7	0.6822	0.384693	0.312934	0.456452
8	0.377	0.422806	0.266411	0.579201
9	0.1228	0.136806	-0.0195889	0.293201
10	0.7457	0.734231	0.52502	0.943442
11	0.2372	0.257556	0.0483447	0.466767
12	0.3644	0.346581	0.190186	0.502976
13	0.1864	0.184468	0.0280736	0.340863
14	0.555	0.632581	0.476186	0.788976
15	0.1737	0.225831	0.0166197	0.435042

La tabla 4.19 muestra la trayectoria del ascenso más pronunciado (o de la pendiente).

Tabla 4.19. Trayectoria del ascenso más pronunciado de la conversión.

Temp	RPM	Catalizador	Predicción Conversión
0.0	0.0	0.0	0.384693
0.803276	1.0	0.577619	0.754185
1.72703	2.0	0.952886	1.31938
2.68796	3.0	1.22513	2.09516
3.66442	4.0	1.43764	3.08678
4.64874	5.0	1.61159	4.29663

Ésta es la trayectoria del centro de la región experimental actual, a lo largo de la cual la respuesta estimada cambia lo más rápidamente posible para el cambio más

pequeño de los factores experimentales. Indica buenas localizaciones para realizar experimentos adicionales si tu meta es aumentar o disminuir la conversión.

Actualmente, seis puntos han sido generados cambiando las RPM ya que es el efecto más significativo sobre la conversión en incrementos de 1.0.

El gráfico 4.3 de probabilidad normal indica la distribución normal de la conversión.

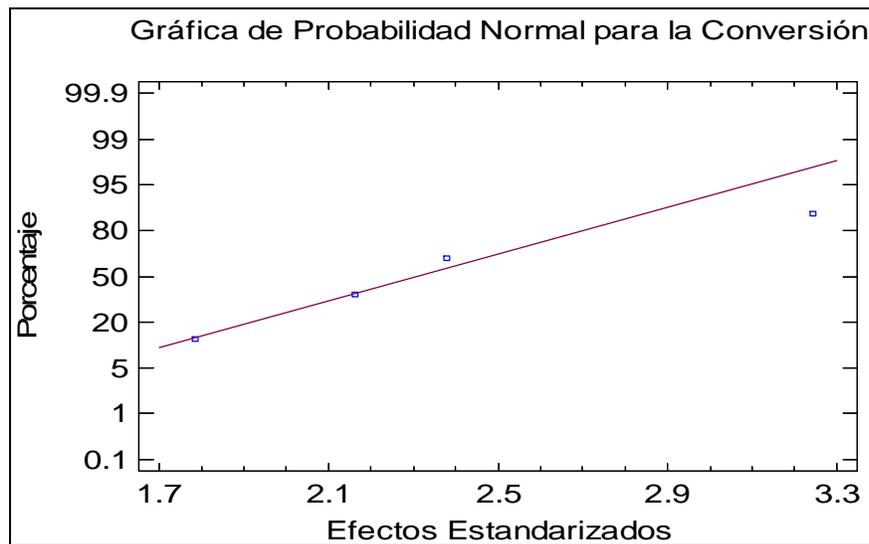


Gráfico 4.3. Grafica de probabilidad normal de los datos de conversión.

El gráfico 4.4 muestra los efectos principales e indica que las mejores conversiones se trabajan a niveles altos o valores de 1 de RPM así como de catalizador, sin embargo hay que tomar en cuenta la pendiente de cada una de las curvas, ya que indica la significancia de los efectos, es decir, que el que posea pendiente más inclinada, define que ese efecto es más sensible para que aumente la conversión, que en este caso son las RPM.

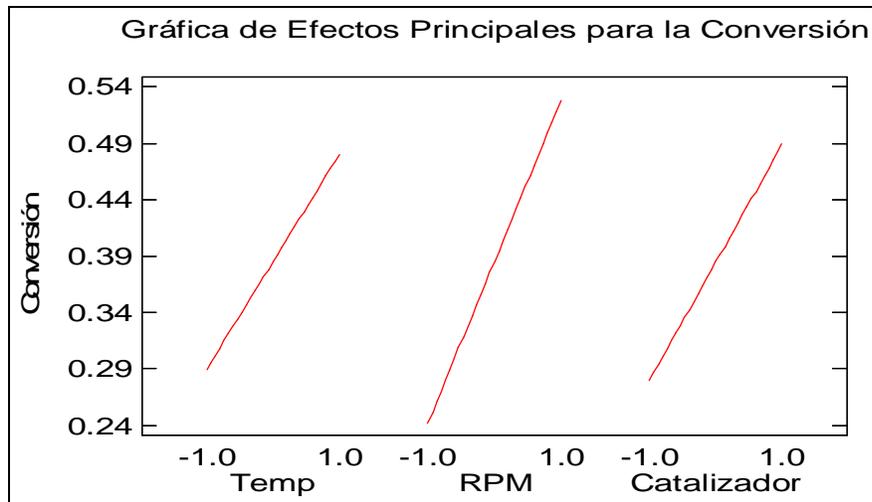


Gráfico 4.4. Grafica de los efectos principales.

El gráfico 4.5 de interacciones nos indica que para conseguir una conversión alta, hay que fijar una temperatura elevada y RPM alta, y aunque fije temperatura alta pero con revoluciones bajas se obtendrá una conversión baja.

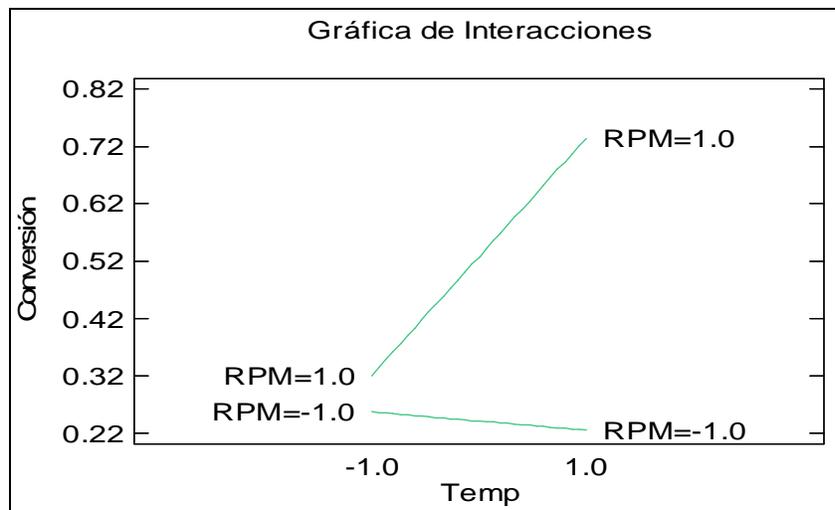


Gráfico 4.5. Grafica de interacción de los efectos.

El gráfico 4.6 de residuales nos valida la experimentación debido a que no se observa ninguna tendencia lógica y eso quiere decir que se logró la independencia entre los experimentos, como lo corrobora el estadístico de Durbin-Watson.

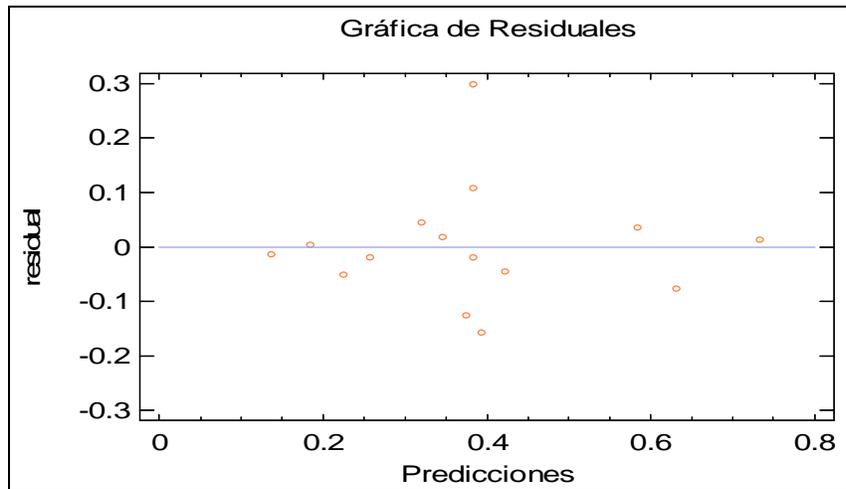


Gráfico 4.6. Grafica de residuales.

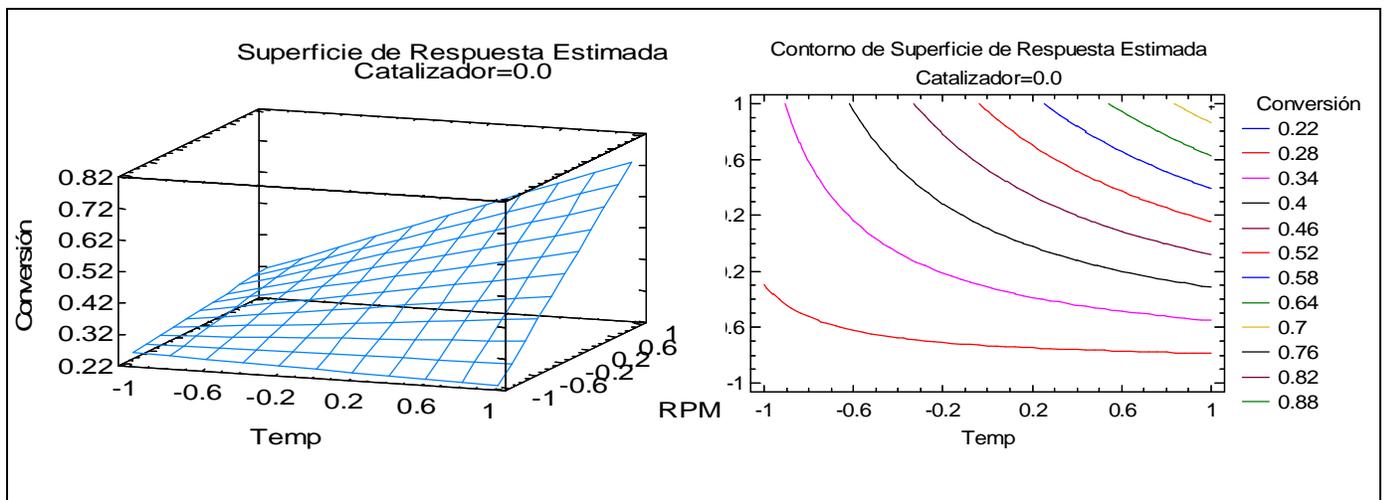


Gráfico 4.7. Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a Catalizador = 0.0.

El gráfico 4.7 muestra la superficie donde el catalizador esta en el punto central (0.0), se puede decir, que la conversión aumenta para todo el rango de temperaturas desde -1 a 1 y al aumentar las revoluciones a temperatura constante la conversión va en aumento.

Para el caso de las RPM, la conversión aumenta en todo el rango desde -1 a 1, sin embargo, al trabajar a RPM constantes y con valores bajos de temperatura entre -1 y -0.8 se obtiene conversiones un poco más altas que las generadas con valores altos de temperatura, pero de -0.8 a 1 al trabajar con valores bajos de temperatura se obtiene valores mucho menores que si se trabajaran con valores altos a RPM constantes llegando al punto en que se obtienen valores máximos en condiciones de RPM y temperaturas altos.

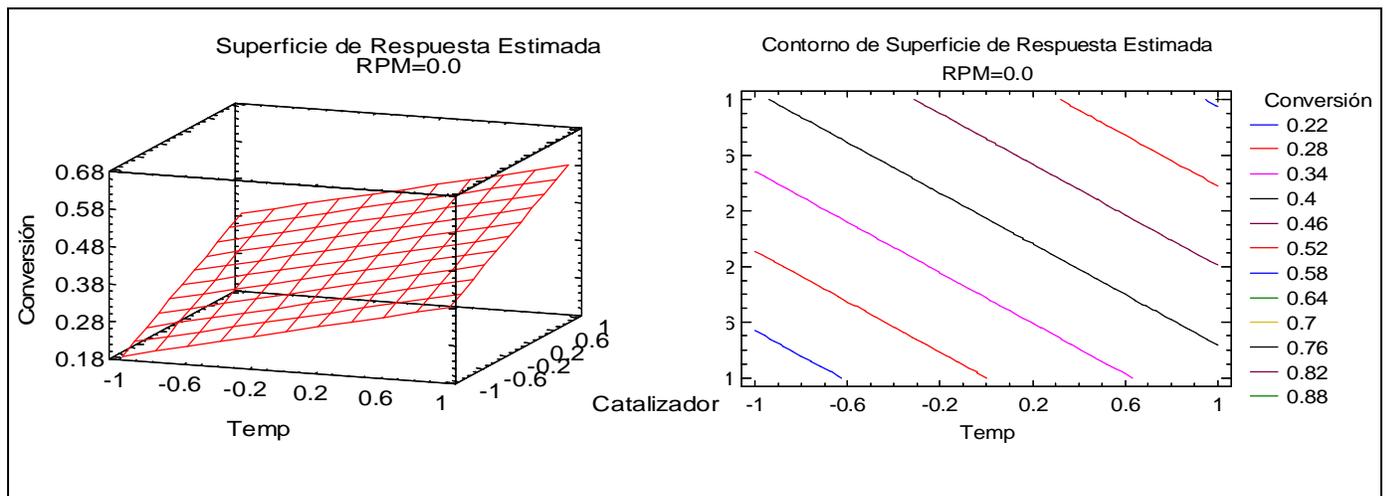


Gráfico 4.8. Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a RPM = 0.0.

En el gráfico 4.8 muestra la superficie en donde las RPM se mantiene a niveles intermedios (0.0), la superficie nos expresa que la conversión aumenta en todo el intervalo de temperatura desde -1 a 1 y que a temperatura constante aumenta a medida se aumentan los niveles de catalizador desde -1 a 1.

Con respecto al catalizador hay que ver que, a valores bajos de temperatura la conversión se mantienen en valores bajos desde -1 a 1 de catalizador y a catalizador constante se ve favorecida la conversión con el aumento de la temperatura llegando a un valor máximo en condiciones altas de los dos efectos; hay que resaltar el hecho de que a pesar de que sea en valores bajos de catalizador pero a temperatura alta, la conversión esta en un nivel relativamente alto con respecto a valores de temperatura baja siempre a niveles de catalizador bajo.

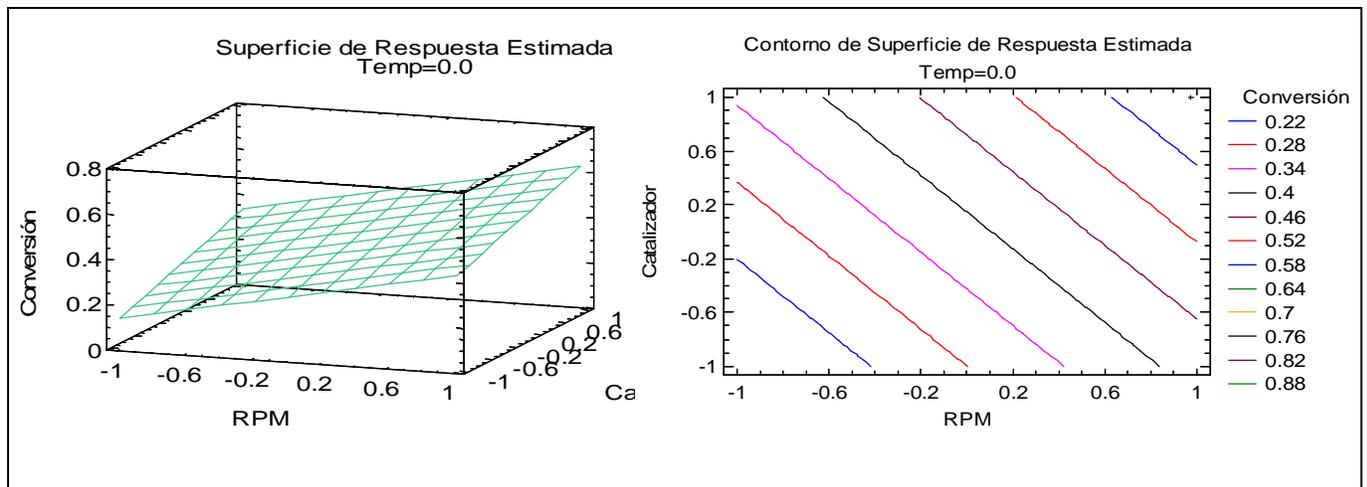


Gráfico 4.9. Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a Temp = 0.0.

En el gráfico 4.9 se muestra la superficie en donde temperatura se mantiene a niveles intermedios (0.0), la superficie expresa que a todos los niveles de RPM desde -1 a 1 la conversión va en un aumento y si se trabaja a RPM constante al aumentar el nivel de catalizador se ve favorecida la conversión en todos los intervalos de catalizador y RPM;

Con respecto al catalizador, al aumentar desde -1 a 1 se ve favorecida la conversión, pero al trabajar a un nivel de catalizador constante y a niveles de temperatura bajo la conversión tiene valores bajos y a medida se va subiendo la temperatura va incrementando el valor de la conversión; en esta superficie hay un fenómeno especial con respecto a las dos anteriores y es que a pesar de que se trabaje con valores bajos de catalizador y RPM se obtiene un valor más alto de conversión que al combinar los otros efectos en niveles inferiores, lo que quiere decir, que la combinación de estos dos efectos es de gran importancia si se quiere llegar a obtener un valor de operación máximo.

OPTIMIZACIÓN DE LA RESPUESTA

El programa genera el valor del punto óptimo de operación para las ecuaciones y comportamiento predicho que es, Valor Óptimo = **0.833404**, con este valor se procederá a compararlo con el mejor valor experimental.

La tabla 4.20 muestra la combinación de niveles de factores que maximizan la Conversión en la etapa 1.

Tabla 4.20. Factores óptimos de operación.

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Temperatura	-1.0	1.0	1.0
RPM	-1.0	1.0	0.977522
Catalizador	-1.0	1.0	1.0

Si se sabe que la variación de las RPM es una función lineal del voltaje y está en función del estadístico se puede generar una regresión para determinar cuál es el valor de velocidad óptimo junto con las otras condiciones, el grafica 4.10 muestra la tendencia de la variación de las RPM.

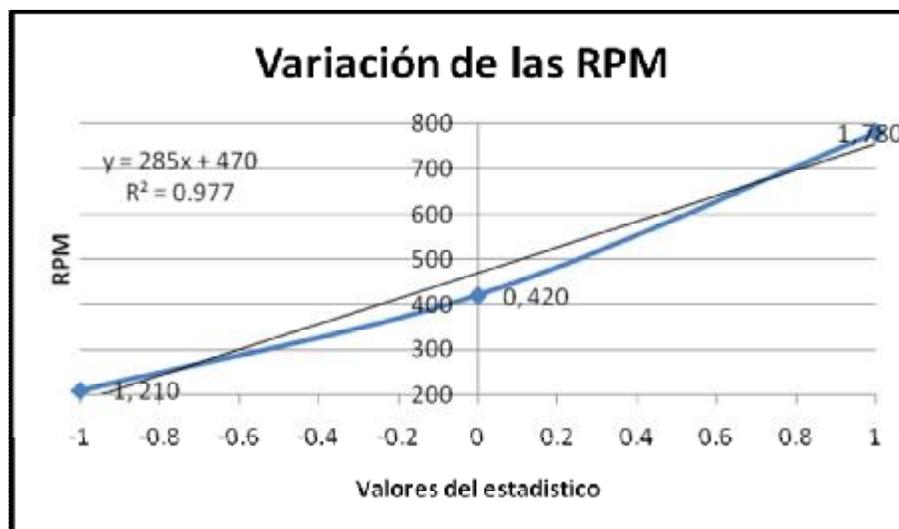


Gráfico 4.10. Grafica de variación de las RPM.

El objetivo del análisis era obtener el valor óptimo de operación y este se presenta en la tabla 4.21 junto con el mejor valor obtenido experimentalmente:

Tabla 4.21. Tabla de valores óptimos de operación para la Primera Etapa de reacción.

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Optimo</i>	<i>Optimo</i>	<i>Real</i>
Temp	-1.0	1.0	1.0	50°C	50 °C
RPM	-1.0	1.0	0.977522	748.6	780
Catalizador	-1.0	1.0	1.0	7.5 ml	7.5 ml

Comparando las condiciones del punto óptimo, con los resultados experimentales obtenidos, se tiene que corresponde a la prueba 4, que presenta el valor de conversión máxima de ácidos grasos de 0.7457 y el valor de conversión generado por el punto óptimo es de 0.833404, por tanto se puede decir que el valor generado por el programa es mucho mejor que el generado experimentalmente.

4.3.3. Etapa de Transesterificación.

Se consideraran los tres factores en los tres niveles que se presentan en la tabla 4.22:

Tabla 4.22. Factores y niveles considerados en las experimentaciones de la Etapa 2.

FACTORES	NIVEL	Bajo (-1)	Medio (0)	Alto (1)
Temperatura (X1)		45°C	50°C	55°C
Nivel de Agitación (X2)		210 RPM	420 RPM	780 RPM
Relación de Alimentación de Catalizador (NaOH) (X3)		0.4% p/v	0.6% p/v	0.8% p/v

De igual manera que en la etapa 1, se definen las condiciones de operación para cada experimentación, los datos se presentan en la tabla 4.23:

Tabla 4.23. Diseño de Box-Behnken para los tres factores y tres niveles evaluados en la etapa de Transesterificación.

Exp.	Temperatura (°C)	Nivel de Agitación (RPM)	Relación de Alimentación de Catalizador (%p/v)
1	45	210	0.4
2	55	210	0.4
3	45	780	0.8
4	55	780	0.8
5	45	420	0.6
6	55	420	0.6
7	45	420	0.6
8	55	420	0.6
9	50	210	0.4
10	50	780	0.8
11	50	210	0.4
12	50	780	0.8
13	50	210	0.4
14	50	210	0.4
15	50	210	0.4

Después de realizar las experimentaciones definidas por el método de Box-Behnken, en el equipo diseñado para dicho objetivos, se obtuvieron los siguientes resultados, que serán útiles para la determinación de las variables óptimas para la producción de biodiesel.

En la tabla 4.24 se detallan los resultados obtenidos en las pruebas realizadas para esta la etapa de transesterificación:

En esta etapa, la variable de respuesta es el *rendimiento de producción de biodiesel a partir de grasa de pollo*.

El rendimiento se define de la siguiente forma:

$$\text{Rendimiento de Biodiesel} = \frac{\text{Masa de Biodiesel Producido}}{\text{Masa de Grasa Procesada}}$$

Tabla 4.24. Resultados obtenidos del desarrollo de las pruebas de la Etapa 2.

Prueba	t residencia (hr)	Concentración Triglicéridos Inicial (mol/l)	Concentración Triglicéridos Final (mol/l)	Rendimiento
1	02:00	2.0269	0.63168	0.8151
2	01:20	2.0269	0.17999	0.5237
3	02:00	2.0269	0.92308	0.9435
4	01:20	2.0269	0.14329	0.9015
5	02:00	2.0269	0.83116	0.8634
6	01:20	2.0269	0.97597	0.9834
7	02:00	2.0269	0.91024	0.755
8	01:20	2.0269	0.61192	0.9075
9	01:40	2.0269	0.57591	0.9373
10	01:40	2.0269	0.87494	0.884
11	01:40	2.0269	0.23365	0.8151
12	01:40	2.0269	0.08464	0.646
13	01:40	2.0269	0.34107	0.9514
14	01:40	2.0269	0.31018	0.9434
15	01:40	2.0269	0.61583	0.9342

Para ver con mayor detalle los cálculos realizados para obtener estos valores, referirse al Anexo 4.3.

El análisis de superficie de respuesta (ver Anexo 4.4.), es realizado utilizando el programa Stathgraphic 5.0 Plus, de donde se obtienen Gráficos y las Tablas de análisis estadístico, considerando como variable de respuesta para la etapa 2 el rendimiento de producción de biodiesel.

Se parte de un modelo cuadrático debido a que ya se había trabajado en la significancia de las variables, por tal razón no se necesita hacer una selección de variables y por eso se trabaja directamente con un modelo cuadrático con el tipo de diseño de Box-Benhken, de acuerdo a esto se realizan los análisis que se muestran en las Tablas 4.25 y Tabla 4.26 tomando en cuenta todos los efectos:

Tabla 4.25. Análisis de Varianza para el Rendimiento.

Variables	Suma de Cuadrados	Df	Media Cuadrada	F- Cociente	P-valores
A:Temp	0.000463601	1	0.000463601	6.26	0.1295
B:RPM	0.0100678	1	0.0100678	135.90	0.0073
C:Catalizador	0.03706	1	0.03706	500.27	0.0020
AA	0.00753102	1	0.00753102	101.66	0.0097
AB	0.0155501	1	0.0155501	209.91	0.0047
AC	0.000264062	1	0.000264062	3.56	0.1996
BB	0.0383301	1	0.0383301	517.41	0.0019
BC	0.00335241	1	0.00335241	45.25	0.0214
CC	0.00155359	1	0.00155359	20.97	0.0445
Lack-of-fit	0.116114	3	0.0387047	522.47	0.0019
Pure error	0.00014816	2	0.00007408		
Total (corr.)	0.226899	14			

R-cuadrado = 48.7603 %

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 0.0 %

Error estándar de Estimación = 0.00860697

Error absoluto de la media = 0.0699433

Estadístico de Durbin-Watson = 2.52993 (P=0.7675)

La Tabla 4.25 de ANOVA reparte la variabilidad de la conversión en las secciones aisladas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significación estadística de cada efecto comparando la media cuadrada contra una estimación del error

experimental. En este caso, siete efectos tienen P-valores menores de 0.10, indicando que son perceptiblemente diferentes de cero en el grado de confianza 90.0%.

Del análisis de varianza, el valor de R-cuadrado representa un 48.7603% de la variabilidad del fenómeno del rendimiento por tanto no se puede asegurar que el modelo predice correctamente el comportamiento de todos los datos, pero se seguirá analizando quitando los factores no significativos para ver como se muestran los comportamientos de los parámetros, debido a que no se puede generar los experimentos necesarios para obtener un modelo cuadrático que explique mejor el comportamiento de los datos, debido a la falta de materia prima y tiempo para realizar las pruebas.

La estadística R-Cuadrada indica que el modelo generado explica 48.7603% de la variabilidad en el Rendimiento.

La estadística R-Cuadrada ajustada, que es más conveniente para comparar modelos con diversos números de variables independientes, es 0.0%. El error estándar de la estimación demuestra la desviación estándar de las residuales para ser 0.00860697. El error absoluto medio (MAE) de 0.0699433 es el valor medio de las residuales.

La estadística de Durbin-Watson (DW) prueba las residuales para determinar si hay alguna correlación significativa basada en la orden en la cual ocurren en la tabla de datos. Puesto que el P-valor es mayor de 5.0%, no hay indicación de la autocorrelación serial en las residuales en el nivel de significación 5.0%.

El gráfico 4.11 nos muestra todos los efectos y su significancia en el proceso de la conversión de los ácidos grasos libres.

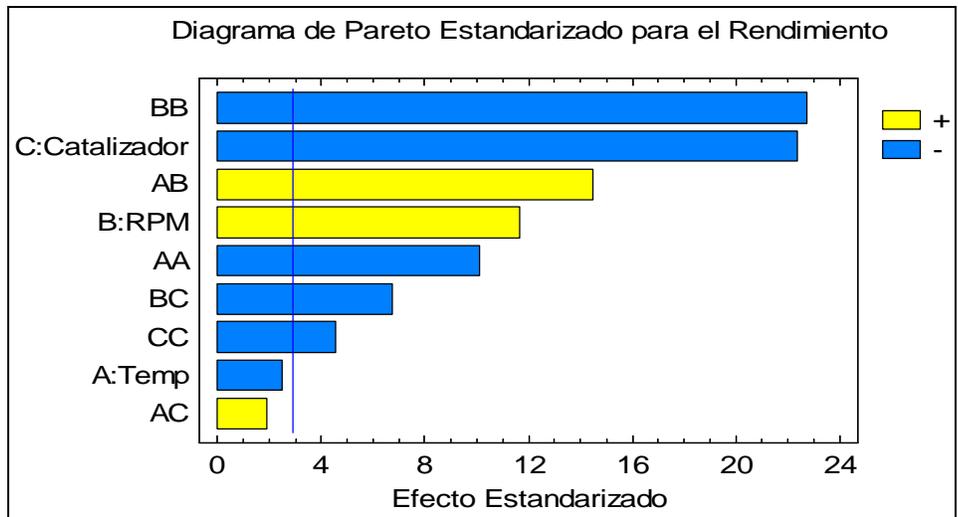


Gráfico 4.11. Diagrama de Pareto estandarizado para los datos de Rendimiento.

Tabla 4.26. Coeficientes de Regresión para el Rendimiento.

Coeficiente	Valor
constante	0.943
A:Temp	-0.0076125
B:RPM	0.035475
C:Catalizador	-0.0680625
AA	-0.0451625
AB	0.06235
AC	0.008125
BB	-0.101887
BC	-0.02895
CC	-0.0205125

La tabla 4.26 exhibe los coeficientes de regresión que se han calculados a los datos.

La ecuación del modelo calculado es:

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & 0.943 - 0.0076125 \times \text{temp} + 0.035475 \times \text{RPM} - 0.0680625 \times \text{Cat} \\ & - 0.0451625 \times \text{temp}^2 + 0.06235 \times \text{temp} \times \text{RPM} + 0.008125 \times \text{temp} \\ & \times \text{Cat} - 0.101887 \times \text{RPM}^2 - 0.02895 \times \text{RPM} \times \text{Cat} - 0.0205125 \times \text{Cat}^2 \end{aligned}$$

donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

Al tomar en cuenta el análisis de la varianza y ver que son siete los efectos que realmente son significativos (valores en rojo) se decide realizar de nuevo el análisis excluyendo a los efectos que no son significativos y se dejan los que se consideran que tienen mayor relevancia entre esos siete. Los datos obtenidos del análisis se muestran en las Tablas 4.27, 4.28, 4.29 y 4.30.

Tabla 4.27. Análisis de Varianza para el Rendimiento.

Variabes	Suma de Cuadrados	Df	Media Cuadrada	F- Cociente	P-valores
A:Temp	0.000463601	1	0.000463601	6.26	0.1295
B:RPM	0.0100678	1	0.0100678	135.90	0.0073
C:Catalizador	0.03706	1	0.03706	500.27	0.0020
AB	0.0155501	1	0.0155501	209.91	0.0047
BB	0.0352693	1	0.0352693	476.10	0.0021
BC	0.00335241	1	0.00335241	45.25	0.0214
Lack-of-fit	0.124988	6	0.0208313	281.20	0.0035
Pure error	0.00014816	2	0.00007408		
Total (corr.)	0.226899	14			

R-cuadrado = 44.8496 %

R-cuadrado (ajustado para d.f.) = 3.48679 %

Error estándar de Estimación = 0.00860697

Error absoluto de la media = 0.0762757

Estadístico de Durbin-Watson = 2.27336 (P=0.4683)

Los valores de los coeficientes estadísticos siguen siendo bajos pero a pesar de ello se hará el análisis por la razón antes expuesta por la cual no se pueden realizar más experimentaciones.

La estadística R-Cuadrada indica que el modelo generado explica 44.8496% de la variabilidad en el Rendimiento.

La estadística R-Cuadrada ajustada, que es más conveniente para comparar modelos con diversos números de variables independientes, es 3.48679%.

El error estándar de la estimación demuestra la desviación estándar de las residuales para ser 0.00860697.

El error absoluto medio (MAE) de 0.0762757 es el valor medio de las residuales. La estadística de Durbin-Watson (DW) prueba las residuales para determinar si hay alguna correlación significativa basada en la orden en la cual ocurren en la Tabla de datos.

Puesto que el P-valor es mayor de 5.0%, no hay indicación de la autocorrelación serial en las residuales en el nivel de significación 5.0%.

El gráfico 4.12 muestra un diagrama de Pareto en donde están los efectos más significativos que afectan a la variable respuesta conversión.

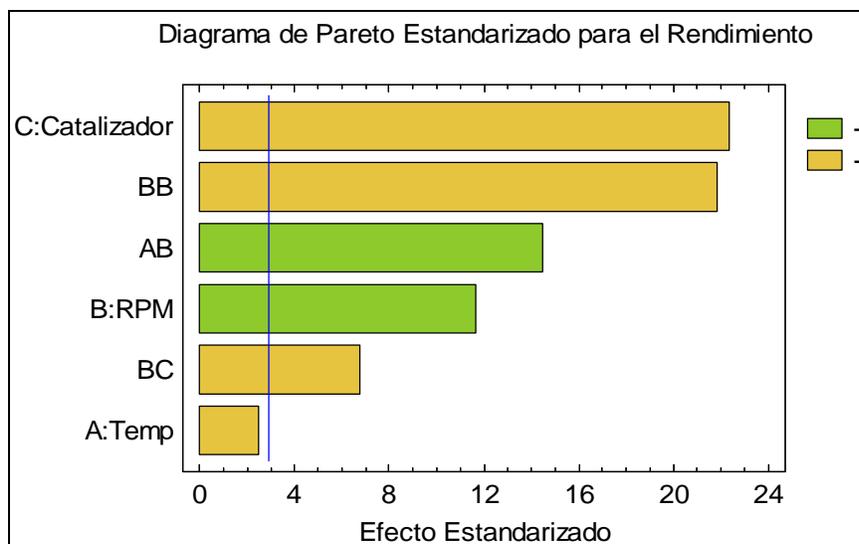


Gráfico 4.12. Diagrama de Pareto estandarizado para los efectos más representativos para los datos de Rendimiento.

Tabla 4.28. Coeficientes de Regresión para el Rendimiento.

Coeficiente	Valor
constante	0.905471
A:Temp	-0.0076125
B:RPM	0.035475
C:Catalizador	-0.0680625
AB	0.06235
BB	-0.0971964
BC	-0.02895

La tabla 4.28 exhibe los coeficientes de regresión que se han calculados a los datos. La ecuación del modelo calculado es:

$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento} = & 0.905471 - 0.0076125 \times \text{temp} + 0.035475 \times \text{RPM} - 0.0680625 \times \text{Cat} \\
 & + 0.06235 \times \text{temp} \times \text{RPM} - 0.0971964 \times \text{RPM}^2 - 0.02895 \times \text{RPM} \times \text{Cat}
 \end{aligned}$$

donde los valores de las variables se especifican en sus unidades originales.

La tabla 4.29 contiene la información sobre los valores de rendimiento generados usando el modelo obtenido. La tabla incluye:

1. El valor observado de Rendimiento
2. El valor que se espera de Rendimiento usando el modelo obtenido.
3. Límites del 95.0% confianza para la respuesta media.

Tabla 4.29. Resultados Estimados para el Rendimiento.

	Observado	Generado	L.C. Inferior 95.0%	L.C. Superior 95.0%
<i>fila</i>	<i>Valor</i>	<i>Valor</i>	media	media
1	0.646	0.746738	0.71746	0.776015
2	0.9435	0.789012	0.759735	0.81829
3	0.9514	0.905471	0.891474	0.919469
4	0.9075	0.829796	0.806585	0.853008
5	0.9015	0.898488	0.86921	0.927765
6	0.9834	0.965921	0.94271	0.989133
7	0.5237	0.702838	0.67356	0.732115
8	0.9373	0.811913	0.782635	0.84119
9	0.9434	0.905471	0.891474	0.919469
10	0.755	0.845021	0.82181	0.868233
11	0.8634	0.981146	0.957935	1.00436
12	0.9342	0.905471	0.891474	0.919469
13	0.8151	0.842762	0.813485	0.87204
14	0.884	0.940762	0.911485	0.97004
15	0.8151	0.733688	0.70441	0.762965

La tabla 4.30 exhibe la trayectoria de la subida más pronunciada (o de la pendiente).

Tabla 4.30. Trayectoria del ascenso más pronunciado del Rendimiento.

Temp	RPM	Catalizador	Predicción Conversión
0.0	0.0	0.0	0.905471
2.07283	-6.83941	1.0	-4.65354
-1.59278	5.3632	2.0	-2.66716
-3.22559	11.1416	3.0	-14.1527
-5.05512	17.5661	4.0	-36.2675
-6.97792	24.2946	5.0	-69.9744

Ésta es la trayectoria del centro de la región experimental actual, a lo largo de la cual, la respuesta estimada cambia lo más rápidamente posible para el cambio más pequeño de los factores experimentales. Indica buenas localizaciones para realizar experimentos adicionales si tu meta es aumentar o disminuir el rendimiento.

Actualmente, seis puntos han sido generados cambiando el catalizador ya que es el efecto más significativo sobre el rendimiento en incrementos de 1.0.

El gráfico 4.13 de probabilidad normal indica la distribución normal de la conversión.

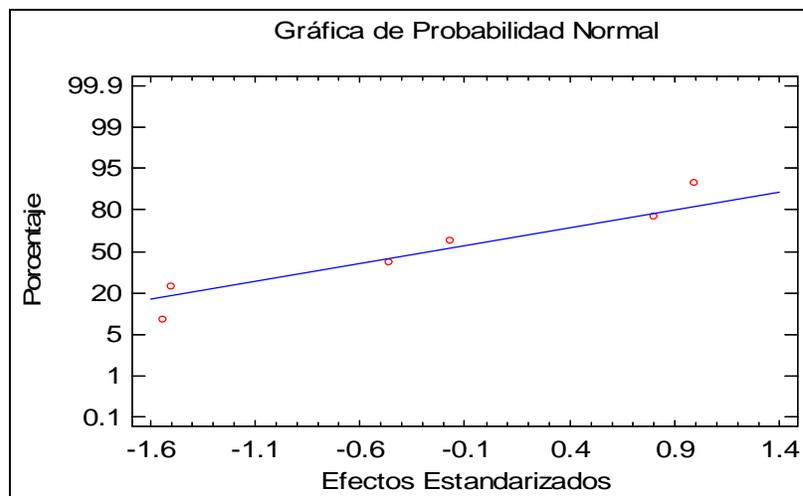


Gráfico 4.13. Grafica de probabilidad normal de los datos de Rendimiento.

El gráfico 4.14 de los efectos principales indica que para catalizador se logra el máximo rendimiento a valores bajos y este es el efecto más importante ya que tiene la pendiente más pronunciada; en la temperatura casi no hay diferencia entre los valores bajos y altos ya que la pendiente de este efecto es muy pequeña; para los efectos de las RPM se forma una curvatura con punto máximo aproximadamente en el valor central que sería allí su máximo rendimiento posible.

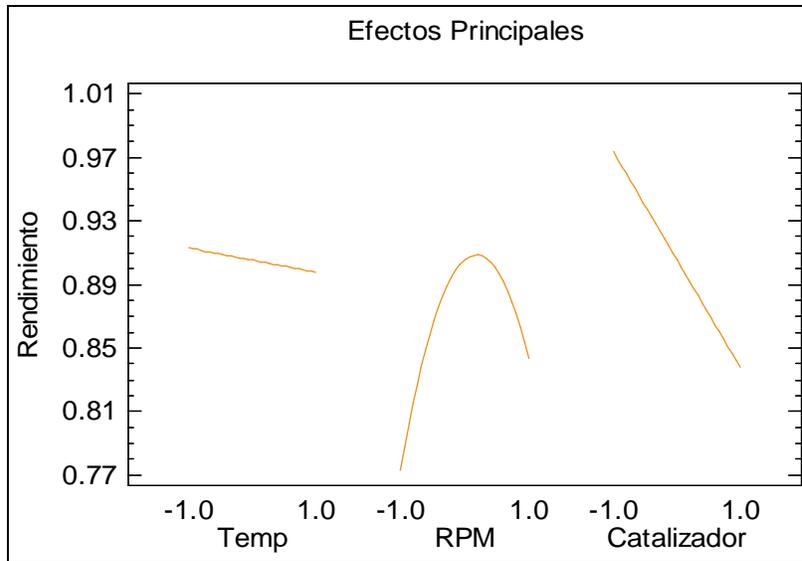


Gráfico 4.14. Gráfica de los efectos principales.

El gráfico 4.15 de interacciones nos expresa que la interacción AB se comporta de manera lineal y tiene una tendencia a maximizar el rendimiento cuando va de menos a más y que en 0.82 del rendimiento se cruza con la curva de minimización; para la interacción BC se forman curvas en donde presenta dos puntos de pendiente máxima uno en 0.84 y el otro en 0.97.

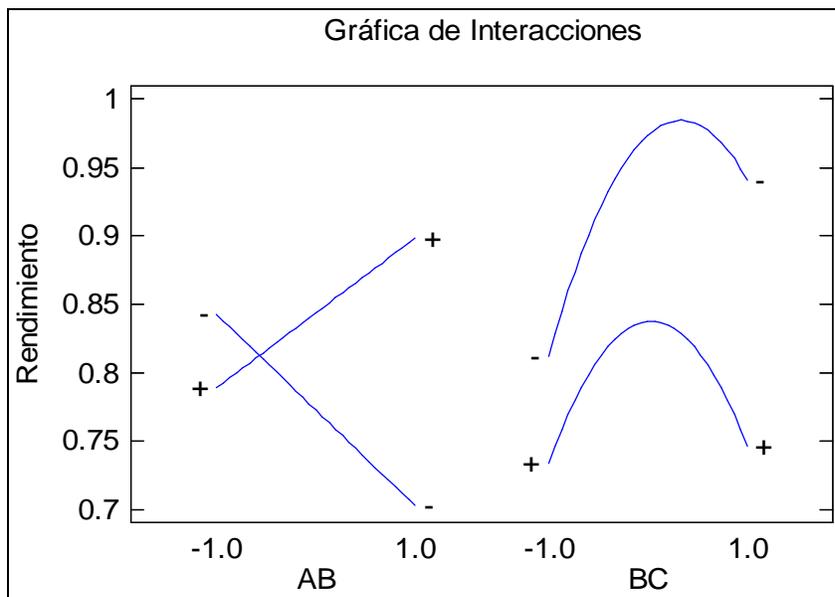


Gráfico 4.15. Gráfica de interacción de los efectos.

La gráfica 4.16 de residuales nos valida la experimentación debido a que en los residuos no se observa ninguna tendencia lógica y eso quiere decir que se logró la independencia entre los experimentos, como lo corrobora el estadístico de Durbin-Watson.

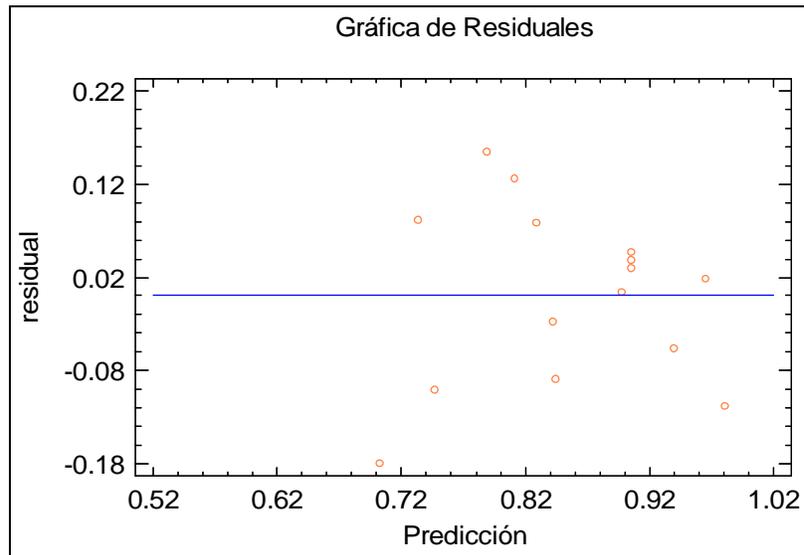


Gráfico 4.16. Grafica de residuales.

En el gráfico 4.17 se muestra la superficie donde el catalizador esta en el punto central (0.0), la superficie describe un parábola en la parte central a lo largo de todo el intervalo, lo que hace que se doble.

Para valores de temperatura bajos y revoluciones bajas presenta unos valores de rendimiento altos, pero si aumenta la temperatura el rendimiento también disminuye, a valores de temperatura constante desde -1 a 1 que estén en proceso con revoluciones entre el intervalo -1 a -0.6 presentaran un aumento del rendimiento, luego como se ve en el contorno presenta una fase estacionaria en el rendimiento máximo en valores de revoluciones entre -0.6 a 0.2 aproximadamente para todas las temperaturas y de 0.2 a 1 de revoluciones a temperatura constante presenta una

disminución en el valor del rendimiento que es más sensible para valores bajos de temperatura.

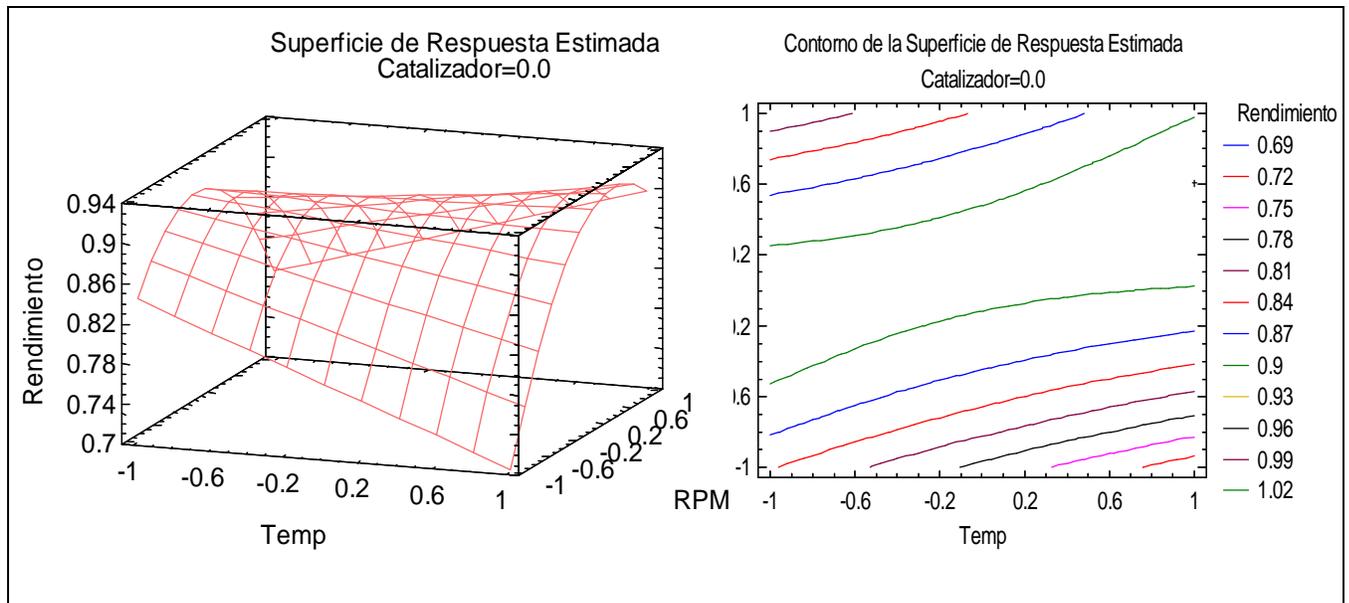


Gráfico 4.17. Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a Catalizador = 0.0.

En el gráfico 4.18 se muestra la superficie en donde RPM se mantiene a niveles intermedios (0.0), las temperaturas en el intervalo de -1 a 1 a concentraciones bajas de catalizador tienen rendimientos altos, sin embargo a temperaturas constantes y aumentando el catalizador desde -1 a 1 en todo el intervalo presenta disminución de los valores de rendimiento.

Para el catalizador el valor del rendimiento es constante en todo el intervalo desde -1 a 1, independiente de la temperatura y solo dependerá de la cantidad de catalizador que haya, en donde valores bajos de este presentan los valores más altos.

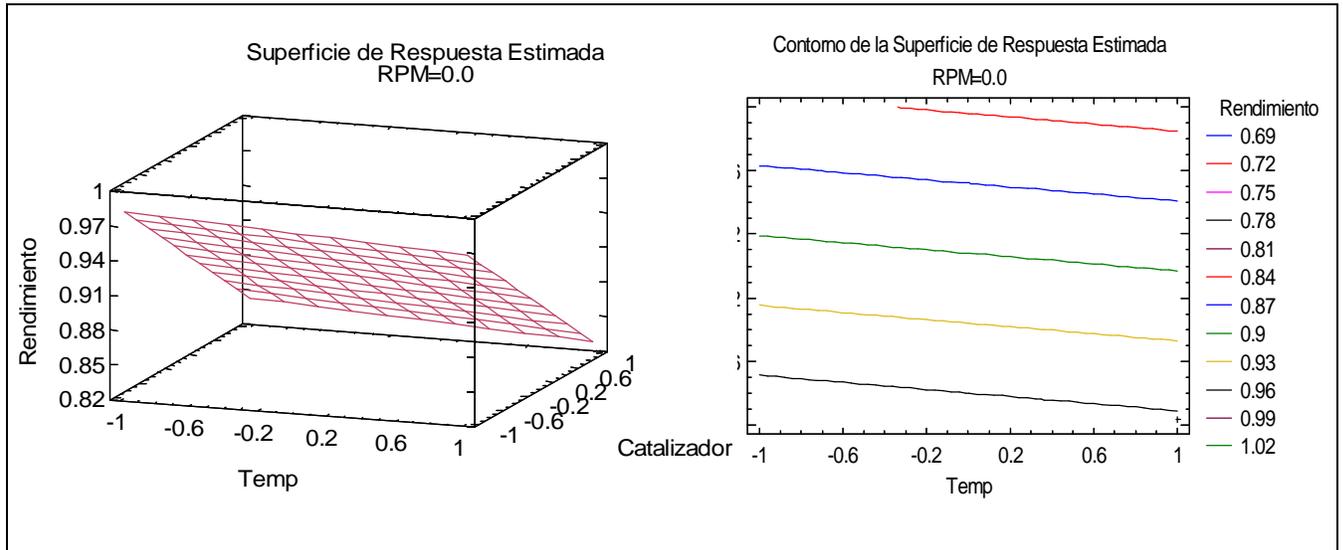


Gráfico 4.18. Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a RPM = 0.0.

En el gráfico 4.19 se muestra la superficie en donde temperatura se mantiene a niveles intermedios (0.0), se presenta un curvatura en el intervalo de RPM lo que hace que el plano presente valores de rendimiento altos en valores intermedio de RPM a catalizador bajo y a RPM constante al aumentar el catalizador en todos el intervalo de -1 a 1 sufra un disminución el valor del rendimiento.

Para el catalizador hay aumento de rendimiento de 1 a -1 y a catalizador constante presenta aumento en el rendimiento en el intervalo de 1 a 0.2 de RPM en donde hay un máximo cuando hay valores medios de revoluciones y para valores de 0.2 a -1 en las RPM comienza un descenso del rendimiento a catalizador constante.

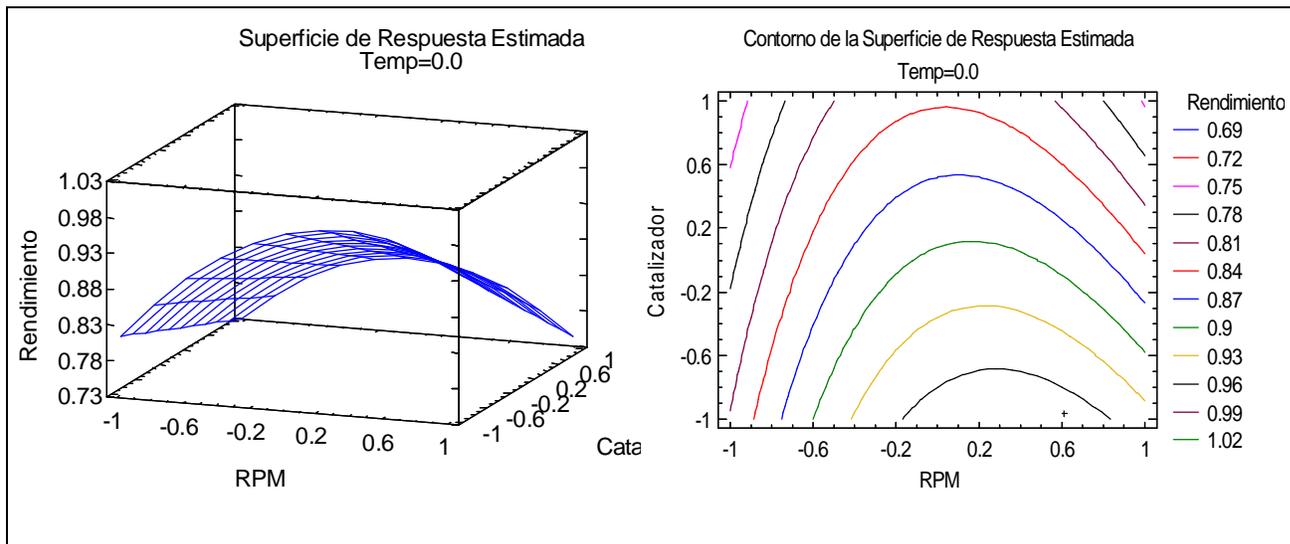


Gráfico 4.19. Estimación de la superficie de respuesta y su contorno a Temp = 0.0.

OPTIMIZACIÓN DE LA RESPUESTA

El programa genera el valor del punto óptimo de operación para las ecuaciones y comportamiento predicho que es, Valor óptimo = **1.00416**, con este valor se procederá a compararlo con el mejor valor experimental.

La tabla 4.31 muestra la combinación de niveles de factores que maximizan el Rendimiento en la etapa 2.

Tabla 4.31. Factores óptimos de operación.

Factor	Bajo	Alto	Optimo
Temperatura	-1.0	1.0	1.0
RPM	-1.0	1.0	0.612075
Catalizador	-1.0	1.0	-0.965657

Si se sabe que la variación de las RPM es una función lineal del voltaje y está en función del estadístico se puede generar una regresión para determinar cuál es el valor de velocidad óptimo junto con las otras condiciones, el gráfico 4.20 muestra la variación de las RPM.

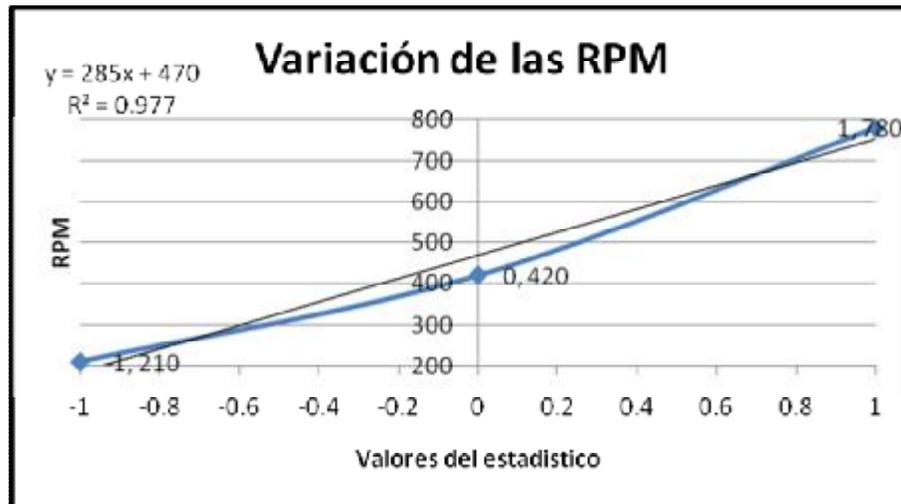


Gráfico 4.20. Grafica de variación de las RPM.

El valor del catalizador aumenta linealmente con el estadístico entre los valores de -1 a 1 y su comportamiento es como se muestra en el gráfico 4.21:



Gráfico 4.21. Grafica de variación del Catalizador.

El objetivo del análisis era obtener el valor óptimo de operación y este se presenta en la tabla 4.32 junto con el mejor valor obtenido experimentalmente::

Tabla 4.32. Tabla de valores óptimos de operación para la Segunda Etapa de reacción.

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Optimo</i>	<i>Optimo</i>	<i>Real</i>
Temp	-1.0	1.0	1.0	55°C	55°C
RPM	-1.0	1.0	0.6120	644.4	420
Catalizador	-1.0	1.0	-0.9656	6.1 gr	9 gr

Comparando las condiciones del punto óptimo, con los resultados experimentales obtenidos, se tiene que corresponde a la prueba 6, que presenta el valor de rendimiento máximo de biodiesel de 0.9834 y el valor generado por el punto óptimo para el rendimiento es de 1.00416 de esto se puede decir que el valor optimo generado por el programa es un mejor valor con respecto al valor obtenido experimentalmente.

CAPÍTULO V: CALIDAD DEL BIODIESEL, DISPOSICIÓN DE RESIDUOS Y MANUALES DEL EQUIPO.

El Biodiesel en la actualidad es un combustible, que cuenta con medida regulatoria a nivel internacional; donde se mencionan las características que este debe cumplir para catalogarse como Biodiesel. Dependiendo del área regional en que ese encuentre así crean las normas regulatorias; para su producción; es por ello necesario efectuarle pruebas de calidad al biodiesel, y comprar estas con valores ya establecidos según norma.

5.1. PARÁMETROS DE CALIDAD DEL BIODIESEL

Los parámetros de calidad que describen las normas regulatorias de biodiesel, se deben aplicar para constatar la buena calidad del producto obtenido, entre los cuales se realizarán están la densidad, la viscosidad y poder calorífico.

5.1.1. Prueba de Densidad

La densidad es un parámetro que se puede utilizar para la identificación de un biodiesel; pero debido a que este parámetro no está regulado por ningún ente, este se compara con estudios realizados con anterioridad, en el cual se estudio la factibilidad de materias primas para la producción de biodiesel (Zelaya, 2006).

Determinación de la densidad de los metil esteres en la grasa de pollo

La se realizo utilizando el método indirecto de relación de propiedades (masa y volumen y con densímetro escala 0.82-0.88); en el laboratorio de la Planta Piloto de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de El Salvador.

a. Material y Equipo:

- Tubo Nessler de 100 ml.
- Balanza semi-analítica.
- Fuente calorífica (Mechero).
- Termómetro (0-100°C).

b. Procedimiento:

1. Se efectúa la medición de las densidades de las muestras a temperatura ambiente, utilizando para ello un densímetro. El valor obtenido se puede estimar antes de efectuar la medición utilizando la relación entre la masa y el volumen de la densidad de la muestra. La figura 5.1 muestra un densímetro escala 0.82-0.88 de densidad relativa.



Figura 5.1. Densímetro utilizado para efectuar la medición de la densidad relativa en el biodiesel.
Escala de 0.820-0.880.

2. Para efectos de la medición de la densidad a una temperatura diferente de la temperatura ambiente; la muestra se deberá llevar a la temperatura que se desea tomar la medición (utilizando fuente calorífica) a una temperatura de 40°C, seguido de esto solo se debe efectuar la medición correspondiente

La ecuación de la densidad es la siguiente:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Donde:

ρ = Densidad de la grasa de pollo.

m = Masa del volumen de la grasa de pollo.

V = Volumen de la muestra, a analizar.

c. Cálculos y Resultados

Para la medición de la densidad de los metil esteres de grasa de pollo se ha tomado un volumen constante de 100 ml. Y a dos valores de temperatura se efectúa la medición a Temperatura ambiente (28°C) y a una temperatura de 40°C. Estos resultados se presentan en el Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Comparaciones Densidades de la muestras de Biodiesel a partir de Grasa de Pollo¹.

	Muestras de Biodiesel		
Vol cte. = 100ml			
Temp = 30°C	Mx 1	Mx 2	Mx 3
Peso del Tubo (g)	58.8	58.8	58.8
Peso Total de Mx (g)	146.2	146.9	145.6
Peso de la Mx (g)	87.4	88.1	86.8
Densidad (g/ml)	0.874	0.881	0.868
Densidad Promedio a 30°C	0.874 g/ml		
Vol cte. = 100ml			
Temp = 40°C	Mx 1	Mx 2	Mx 3
Peso del Tubo (g)	58.8	58.8	58.8
Peso Total de Mx (g)	130.1	129.2	128.2
Peso de la Mx (g)	71.3	70.4	69.4
Densidad (g/ml)	0.713	0.704	0.694
Densidad Promedio a 40°C	0.7036 g/ml		

Análisis Realizado en Planta Piloto

La comparación entre los valores obtenidos experimentalmente y los valores obtenidos anteriormente se muestran en la tabla 5.2.

¹ Ejemplo de cálculo se muestra en Anexo 5.1

Tabla 5.2. Comparación de Densidad Obtenida de Biodiesel Elaborado a partir de grasa de Pollo.

Propiedad	Temperatura	Procedimiento	Pruebas			Valor Promedio	Valor comparativo ²
			Mx1	Mx2	Mx3		
Densidad (g/ml)	30 °C	Método Indirecto, relación Masa y Volumen	0.874	0.881	0.868	0.874	0.8804
	40 °C		0.713	0.704	0.694	0.7036	-

Los valores resultantes se aproximan a los valores comparativos lo cuales fueron obtenidos en la producción de biodiesel a partir de grasa de pollo². Es por ello que el éster obtenido es considerado Biodiesel. No se efectúa una comparación con las Normas ASTM, debido a que estas no presentan un valor de Densidad.

5.1.2. Prueba de Viscosidad.

Determinación de la viscosidad cinemática.

Utilizando la Norma ASTM D – 445, la cual indica la metodología a seguir para la medición de esta propiedad (a partir de viscosímetro de Ostwald), a temperatura de 40°C. Esta prueba se realizó en el laboratorio de la planta piloto de la escuela de Ingeniería Química.

a. Material y Equipo:

- Viscosímetro de Ostwald.
- Beakers de 100 ml.
- Termómetro
- Frasco lavador
- Papel toalla
- Mechero Bunsen

² Fuente: Zelaya 2007

Reactivos:

- Agua destilada
- Alcohol etílico al 95%
- Solución jabonosa

b. Procedimiento.

1. Medir un volumen de 100 ml. de agua destilada y agregar al viscosímetro; luego eliminar una porción de este y medir el tiempo que tarda en recorrer la marca de aforo, realizar esta prueba 3 o 4 veces para calibrar el viscosímetro.



Figura 5.2. Viscosímetro utilizado para la determinación de la viscosidad del biodiesel.

2. Cuando se ha medido el tiempo del líquido de referencia, entonces medir 100 ml. de muestra de biodiesel por duplicado, enjuagar el viscosímetro con la muestra de manera que se elimine el líquido de referencia; luego medir el tiempo que tarda en abandonar la marca de aforo, todo esto a temperatura ambiente y después realizar el cálculo siguiente:

$$\mu_2 = \frac{\mu_1 \rho_2 \varphi_2}{\rho_1 \varphi_1}$$

Donde:

μ_1 y μ_2 = Viscosidad en centipoise, del líquido de referencia (agua destilada) y la del biodiesel, respectivamente.

ρ_1 y ρ_2 = Densidad en g/ml del líquido de referencia (agua destilada) y la del biodiesel, respectivamente.

φ_1 y φ_2 = Tiempo en segundos, que tarda en abandonar las marcas de aforo del viscosímetro de Ostwald respectivamente.

c. Cálculos y resultados.

Estos resultados se muestran en el Tabla 5.3 y ejemplo de cálculo, se muestra en el Anexo 5.2

Tabla 5.3. Viscosidad del Biodiesel de Grasa de Pollo.

Referencia = Agua a 40°C			
Variable	Muestras		
Tiempo en segundos	19.90	19.81	19.9
Tiempo promedio en segundos	19.87		
viscosidad	0.6622 cp ¹		
Biodiesel de Pollo a 40°C			
Variable	Muestras		
Tiempo en segundos	240.2	235.9	
Tiempo promedio en segundos	238.05		
viscosidad	5.615 cp		
Viscosidad Cinemática	5.651 mm ² /s		

Análisis Realizado en Planta Piloto

¹Valor obtenido de apéndices del libro de Geankoplis

La comparación entre los valores obtenidos y los valores de la norma se hace en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Comparación de Viscosidad Obtenida de Biodiesel Elaborado a partir de grasa de Pollo.

Propiedad	Temperatura	Procedimiento	Pruebas		Valor Promedio	Valor comparativo ³
			Mx1	Mx2		
Viscosidad Cinemática (mm ² /s)	40 °C	Norma ASTM D-445	5.651		5.651	1.9 - 6

El valor obtenido de viscosidad esta dentro de los valores que pide la norma por tanto se puede decir que el biodiesel producido cumple con parámetros de calidad y estándares internacionales.

5.1.3. Prueba de Capacidad Calorífica

Estos valores se determinaron con un calorímetro modelo Parr 1341 presentándose en las Tabla 5.5 y 5.6, el cual muestra los cambios de temperatura, variables adicionales y el valor del poder calorífico respectivamente. Para los metil esteres de grasa de pollo.

El ejemplo de cálculo y sus correspondientes gráficas y el procedimiento que se siguió se presentan en anexo 5.4

³ Fuente: ASTM D 6157-02 Anexo 5.3

Tabla 5.5. Incremento en la temperatura con respecto al tiempo, de las muestras de metil ester de grasa de pollo.

Metil Ester de Grasa de Pollo		Metil Ester de Grasa de Pollo	
Prueba # 1		Prueba # 2	
Tiempo (min)	Temp (°C)	Tiempo (min)	Temp (°C)
0	24.56	0	25.92
1	24.56	1	25.94
2	24.57	2	25.96
3	24.57	3	25.97
4	24.58	4	25.99
5	24.58	5	26
6	24.58	6	26
7	24.59	7	26.2
8	24.59	8	26.2
9	24.6	9	26.2
10	24.6	10	26.3
11	25.54	11	27.38
12	26.6	12	28.1
13	26.94	13	28.38
14	27.09	14	28.48
15	27.14	15	28.52
16	27.16	16	28.54
17	27.18	17	28.54
18	27.18	18	28.54
19	27.18	19	28.54
20	27.18	20	28.54
21	27.18		

Análisis Realizado en Planta Piloto

Tabla 5.6. Resultados de las pruebas del poder calorífico de las muestras de biodiesel de grasa de pollo.

Variables Adicionales	Prueba # 1	Prueba #2
ml. De CaCO ₃ gastado	0.5	0.6
Longitud Inicial de Fusible (cm)	9.6	10
Longitud sobrante de fusible Parr 45C10 en (cm).	2.1	1.9
Muestra de Biodiesel en g.	0.6118	0.6118
Poder Calorífico en cal/g.	10249.2	10194.4
Poder Calorífico en btu/lb.	18448.5	18349.8
Valor medio del Poder Calorífico en btu/lb	18399.15	

Fuente: Experimentación propia en los laboratorios de la planta piloto EIQ.

La comparación entre los valores obtenidos y los valores de la norma se hace en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Comparación entre poder calorífico de biodiesel de grasa de pollo y diesel fósil.

Variable	Grasa de Pollo (lb)	Diesel Fósil (lb)
Poder calorífico	18399.15 BTU/Lb	19652 BTU/Lb*

*Tomado de Cala, (1999), estos valores corresponden al diesel fósil a temperatura de 25°C.

El valor de la capacidad calorífica de los metil ester de grasa de pollo (18,399.15 BTU/lb. a 30°C) se encuentran próximos al valor de la capacidad calorífica del diesel fósil que es de 19,652 BTU/lb. (a temperatura de 25°C), lo que comprueba que el biodiesel producido por el sistema de reactores se asemeja en propiedades carburantes en gran medida al diesel fósil que se ocupa de combustible en la actualidad.

5.1.4 Análisis cuantitativo para la identificación de biodiesel por Cromatografía de Capa Fina

Se identifica si el biodiesel comparándolo contra un biodiesel producido que se tomó como estándar. El objetivo es determinar si el biodiesel de grasa de pollo está presente en la muestra que se analiza, y de esa forma se comprueba la producción de biodiesel.

- ü Se preparan las placas cromatográficas con una capa fina de silicagel.
- ü Se agrega a una cuba de cromatografía, yodo sólido y se deja saturar tapada (revelador).
- ü Se procede igual que el caso anterior con la mezcla hexano/éter di etílico/ ácido acético (80:20:1 v/v) (fase móvil).
- ü Se siembra con una gota de los productos a analizar.
- ü Se colocan las placas sembradas en la cuba con fase móvil y se deja avanzar al frente, la distancia adecuada.
- ü Una vez seca la fase móvil se introduce en el revelador.

Se realizan 3 pruebas bajo este procedimiento variando únicamente el propósito de cada experimentación, que son las siguientes:

Prueba No.1

Fecha: 15 de Agosto de 2007

Se realiza esta prueba por duplicado, con el fin de identificar si se produjo biodiesel en el experimento que se realizó dos días antes; para ello se tomaron como patrón dos muestras de biodiesel de grasa de pollo anteriormente elaboradas, en las cuales se tenía el conocimiento de la producción de biodiesel y los datos obtenidos son los que se presentan en la tabla 5.8:

Tabla 5.8. Datos Obtenidos Cromatografía de Capa fina Prueba 1.

Repetición 1

Muestra	x	y	z	Rf1	Rf2
1	13.9	2.8	3.9	0.20144	0.2806
2	13.9	2.6	3.2	0.18705	0.2302
Bio. Pollo s/lavar	13.9	2.7	3.0	0.19424	0.2158
3	13.9	2.7	3.9	0.19424	0.2806
4	13.9	2.8	4.0	0.20144	0.2878
5	13.9	2.7	4.0	0.19424	0.2878
Bio. Pollo s/lavar	13.9	2.7	3.6	0.19424	0.2590
6	13.9	2.9	4.2	0.20863	0.3022
7	13.9	2.8	4.2	0.20144	0.3022

Repetición 2

Muestra	x	y	z	Rf1	Rf2
1	14.3	2.9	4.4	0.2028	0.3077
2	14.3	3.4	4.7	0.2378	0.3287
Bio. Pollo s/lavar	14.3	2.9	3.9	0.2028	0.2727
3	14.3	2.8	4.2	0.1958	0.2937
4	14.3	2.7	4.1	0.1888	0.2867
5	14.3	2.7	4.1	0.1888	0.2867
Bio.I Pollo s/lavar	14.3	2.9	3.8	0.2028	0.2657
6	14.3	2.8	4.2	0.1958	0.2937
7	14.3	2.7	4.3	0.1888	0.3007

En las gráficas 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4 se muestra el comportamiento de las muestras al realizar el análisis de cromatografía de capa fina.

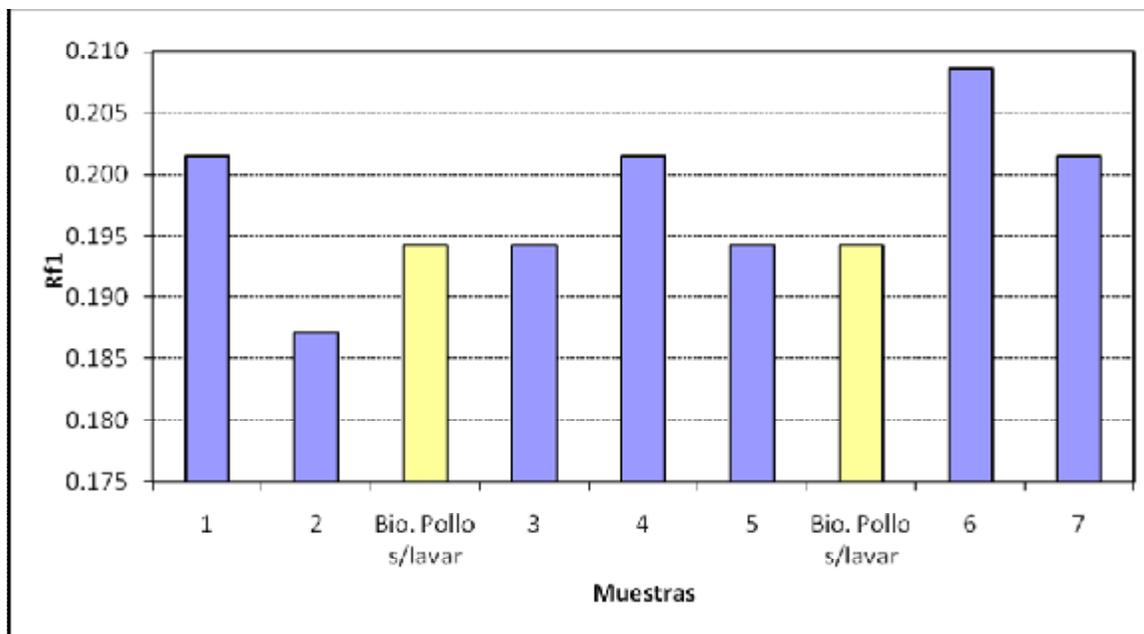


Gráfico 5.1. Identificación de Muestras por cromatografía de Capa Fina Rf1. Prueba 1.

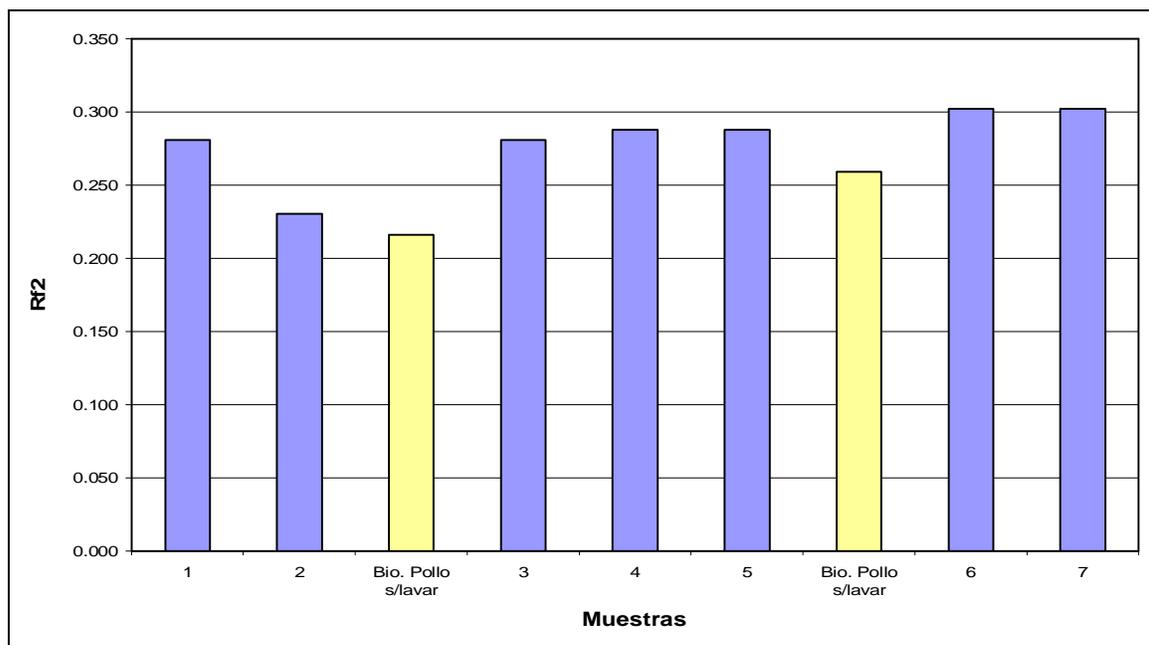
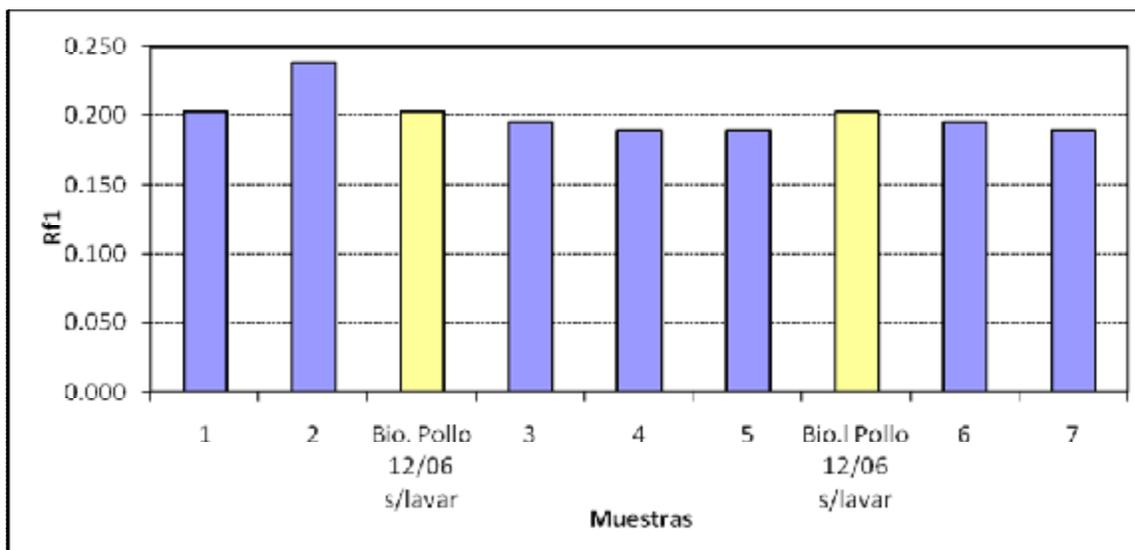
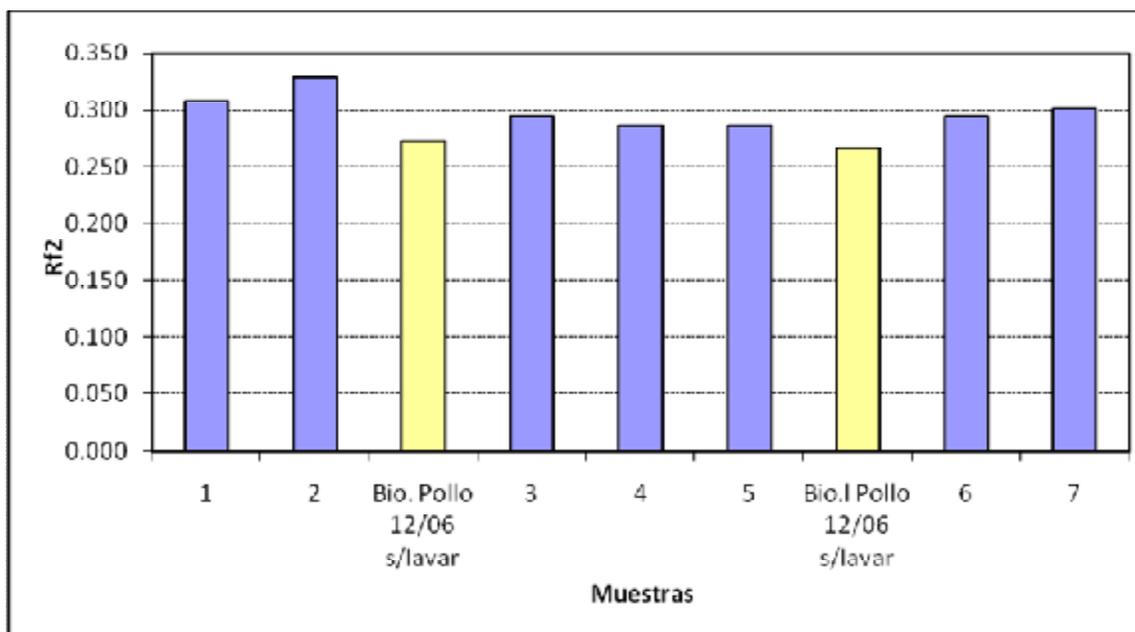


Gráfico 5.2. Identificación de Muestras por cromatografía de Capa Fina Rf2. Prueba 1.

Al observar la tendencia de las gráficas 5.1 y 5.2 se puede apreciar que los valores son muy similares y se presenta la mayor diferencia entre los estándares y los datos analizados, en los últimos datos analizados que es donde ya se ha completado la reacción y por tanto habrá mayor concentración de biodiesel y de glicerina.



Gráfica 5.3. Comportamiento de las muestras y estándares en cromatografía de capa fina Rf1. Prueba 1.



Gráfica 5.4. Comportamiento de las muestras y estándares en cromatografía de capa fina Rf2. Prueba 1.

En ambas graficas (5.3 y 5.4) presentan un comportamiento muy similar tanto en tamaño como en forma de los estándares como las muestras y lo cual queda reflejado en los valores de Rf que se tabularon.

Prueba No. 2

Fecha: 27 de Agosto de 2007

Se realizó la experimentación con el fin de comparar con un estándar de biodiesel de ricino los estándares de biodiesel de pollo y las muestras obtenidas en el laboratorio y los datos obtenidos son los que se muestran en la tabla 5.9:

Tabla 5.9. Datos Obtenidos Cromatografía de Capa fina Prueba 2.

Muestra	x	y	z	Rf1	Rf2
0	12.7	1.5	3.0	0.1181	0.2362
1	12.7	3.0	4.8	0.2362	0.3780
Bio. Pollo 12/06 s/lavar	12.7	2.7	4.2	0.2126	0.3307
2	12.7	2.9	4.6	0.2283	0.3622
3	12.7	2.8	4.5	0.2205	0.3543
Bio. Pollo 8/07 lavado	12.7	2.6	3.9	0.2047	0.3071
4	12.7	2.6	4.5	0.2047	0.3543
Bio. Ricino 1/07	12.7	3.9	4.8	0.3071	0.3780
5	12.7	2.7	4.7	0.2126	0.3701

En las gráficas 5.5 y 5.6 se muestra el comportamiento de las muestras al realizar el análisis de cromatografía de capa fina.

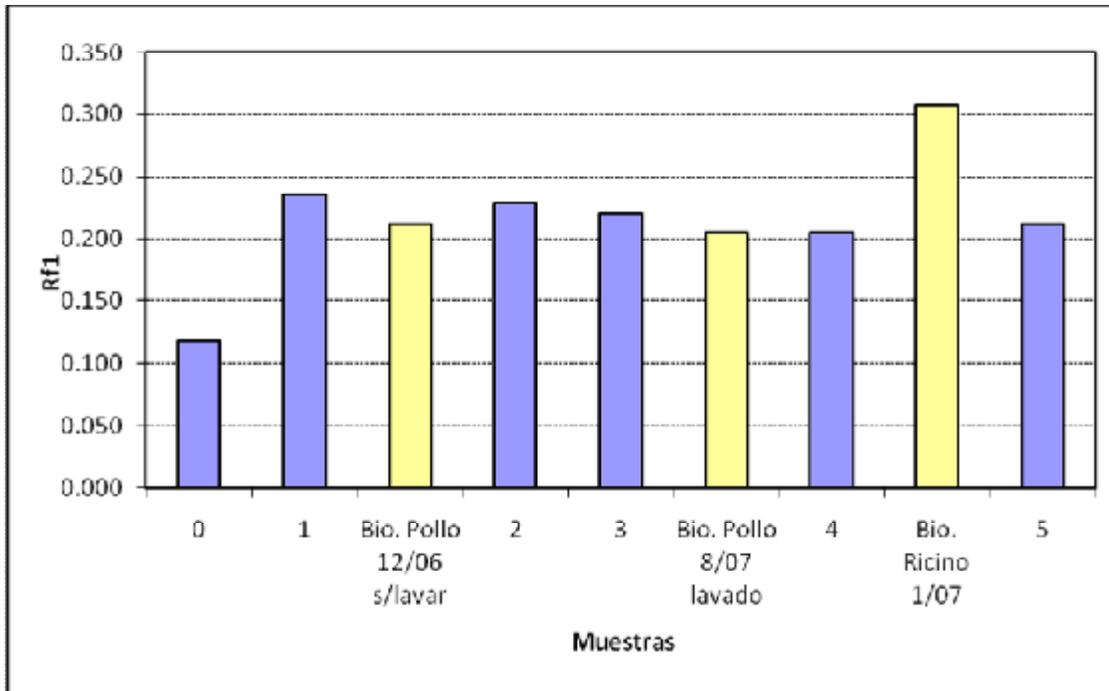


Grafico 5.5. Identificación de Muestras por cromatografía de Capa Fina Rf1. Prueba 2.

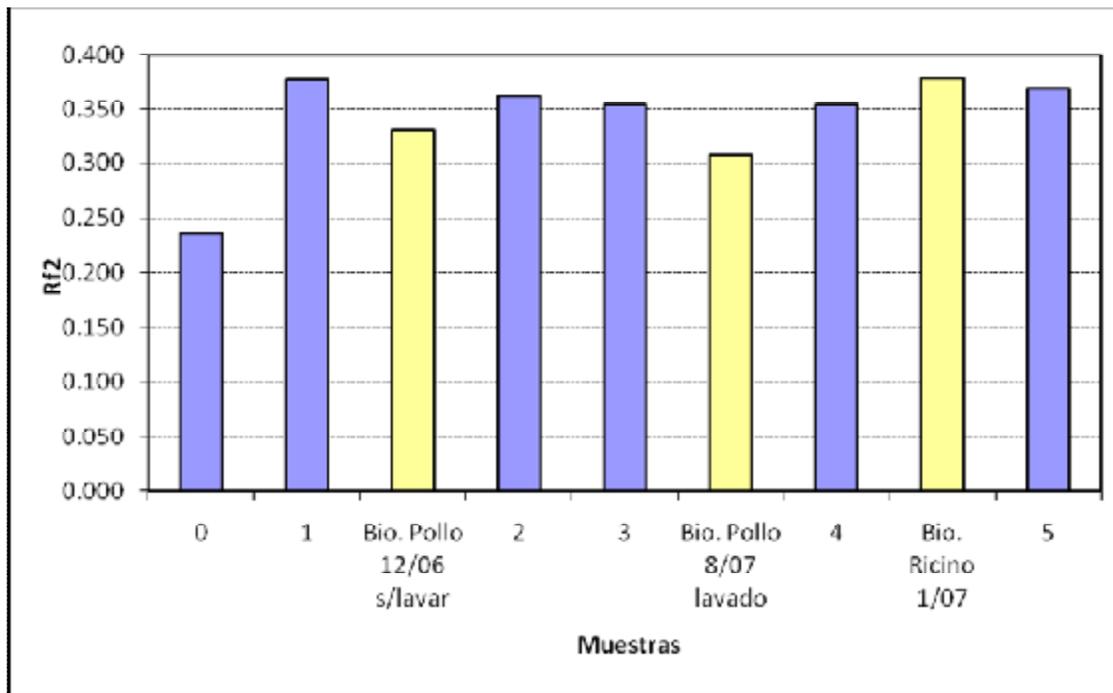


Grafico 5.6. Identificación de Muestras por cromatografía de Capa Fina Rf2. Prueba 2.

En la gráfica de 5.5 presenta una marcada diferencia del valor del estándar de ricino con todos los demás datos lo que indica que su concentración es mucho mayor o

que no está el mismo compuesto y en la gráfica de 5.6 los valores si son muy parecidos en especial con los valores terminales de la reacción que serian el punto 4 y 5.

Prueba No. 3

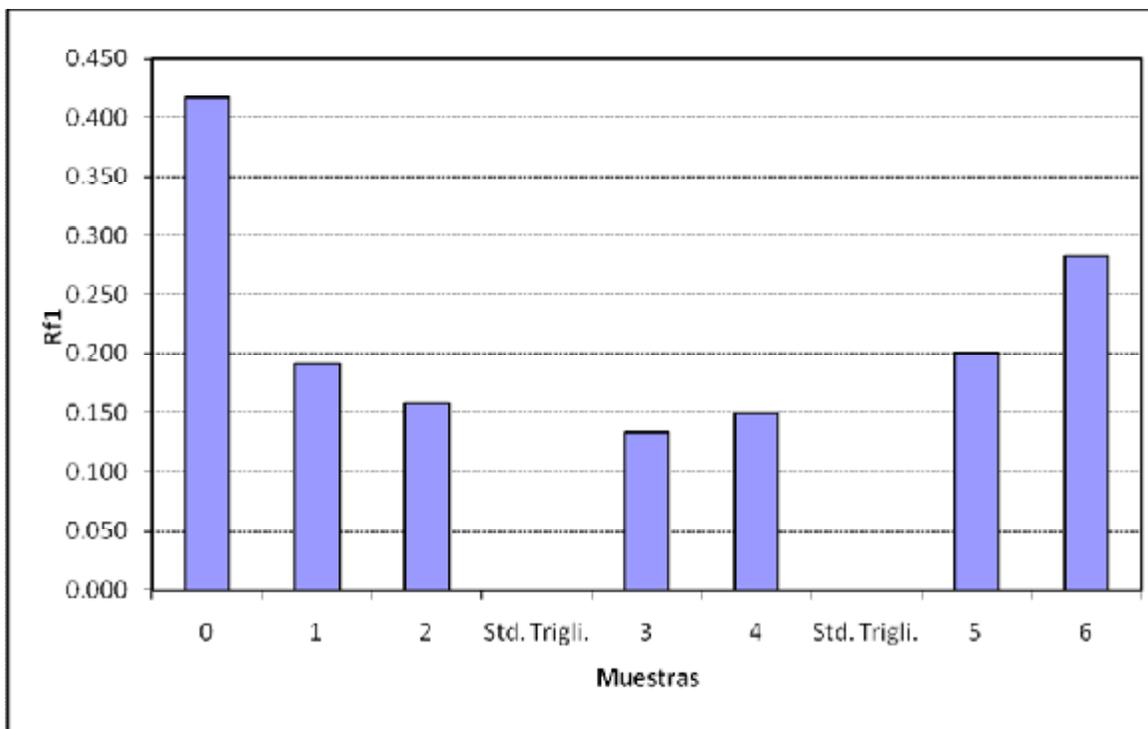
Fecha: 19 de Septiembre de 2007

Esta prueba se realizó con el fin determinar si alguna de las huellas era producida por los triglicéridos que no reaccionaban, e identificar la forma que esta huella tenia, los datos recolectados están en la tabla 5.10:

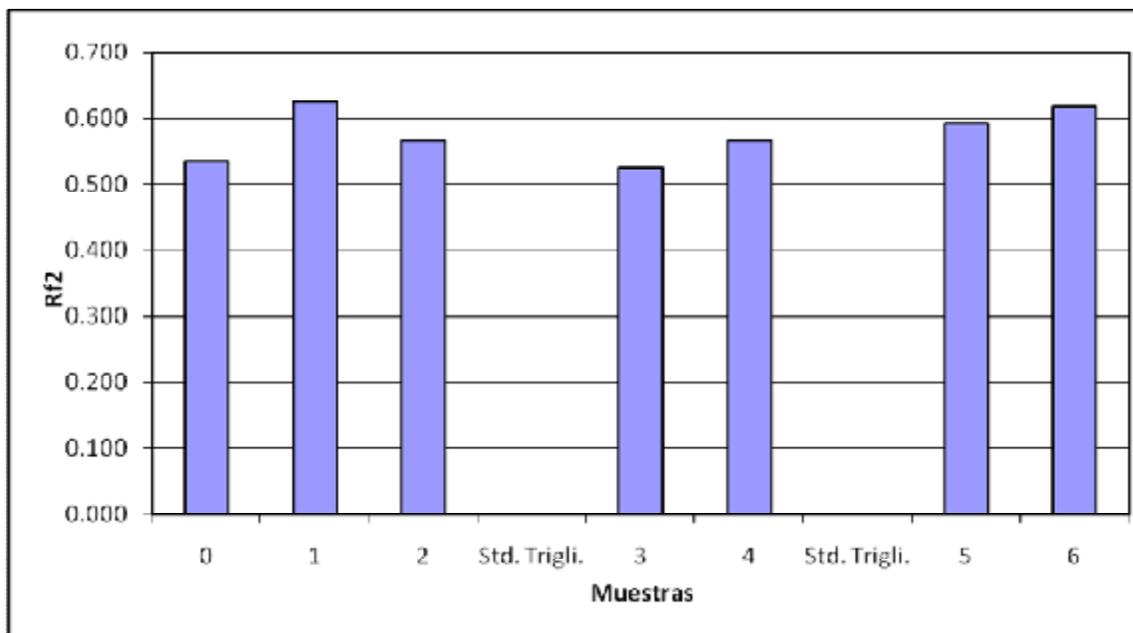
Tabla 5.10. Datos Obtenidos Cromatografía de Capa fina Prueba 3.

Muestra	x	y	z	Rf1	Rf2
0	12.0	5.0	6.4	0.4167	0.5333
1	12.0	2.3	7.5	0.1917	0.6250
2	12.0	1.9	6.8	0.1583	0.5667
Std. Trigli.	12.0	0.0	0.0	0.0000	0.0000
3	12.0	1.6	6.3	0.1333	0.5250
4	12.0	1.8	6.8	0.1500	0.5667
Std. Trigli.	12.0	0.0	0.0	0.0000	0.0000
5	12.0	2.4	7.1	0.2000	0.5917
6	12.0	3.4	7.4	0.2833	0.6167

En las gráficas 5.7 y 5.8 se muestra el comportamiento de las muestras al realizar el análisis de cromatografía de capa fina.



Gráfica 5.7. Comportamiento de las muestras y estándares en cromatografía de capa fina Rf1 Prueba 3.



Gráfica 5.8. Comportamiento de las muestras y estándares en cromatografía de capa fina Rf2 Prueba 3.

Después de observar las gráficas 5.7 y 5.8 se puede concluir que ninguna de las huellas formadas en las placas pertenece a los triglicéridos que no reaccionaron ya que los estándares de triglicéridos no sufrieron arrastre por los solventes eso quiere decir que tampoco los triglicéridos que hay en la muestra lo sufrieron.

Después de haber realizado los análisis de calidad y constatar que todas las propiedades están bajo las normas o en valores cercanos se puede decir que el biodiesel a partir de grasa de pollo es de buena calidad.

5.2. PROPUESTA PARA LA DISPOSICIÓN FINAL DE RESIDUOS Y DESECHOS

El Biodiesel es considerado como uno de los combustibles alternativos; ya que los efectos de uso, en automóviles reducen la contaminación del aire (Gases efecto invernadero); sin embargo para poder considerar al Biodiesel como un combustible amigable con el medio ambiente, es necesario que la producción de este cause poco o ningún impacto en el medio ambiente. Por lo tanto es necesario identificar sus residuos, desechos y sub. Productos de su proceso productivo, así como también su respectivo tratamiento; todo esto con el objetivo de utilizar un producto sustituto en todo aspecto a los combustibles fósiles.

Los efectos Ambientales que se pueden presentar en los lugares donde se produce Biodiesel pueden ser (Fabrizio luis; Patiño, Gustavo; Pereyra, Luis Pablo; Roussel, Fabien; Riba, Emiliano; Coronado, Gonzalo; 2006):

Emisiones gaseosas

En general la producción de biodiesel se trata de un proceso sin grandes emisiones a la atmósfera, las principales emisiones de gases son:

ü Pequeñas emisiones de los tanques de almacenamiento (venteos): el principal compuesto volátil almacenado es el metanol, las emisiones del resto de tanques

pueden considerarse despreciables ya que los compuestos almacenados son poco volátiles. Se ha estimado que las emisiones de metanol por venteos y pérdidas de proceso serían de aproximadamente 0,80 t/año.

Vertidos

Los efluentes líquidos del Proceso productivo de Biodiesel provienen de:

- ü Aguas de Lavado de Biodiesel
- ü Aguas sanitarias asimilables a urbanas.

Residuos sólidos

Los residuos sólidos que se generarán en la planta de producción de Biodiesel, como consecuencia de su actividad, serán:

- Filtros de metanol.
- Residuos de oficina (asimilables a urbanos).

5.2.1 Residuos de la Producción de Biodiesel

La producción de Biodiesel produce como subproducto derivado aproximadamente 10 % de glicerol. Este glicerol en bruto o crudo, contiene impurezas del aceite en bruto, fracciones del catalizador, mono y diglicéridos y restos de metanol; así como también partículas del lote de alimentación.

Los contaminantes más frecuentes en el biodiesel incluyen materia no saponificable, agua, glicerina libre, alcohol, ácidos grasos libres, jabones, catalizador remanente o residual y productos de oxidación.

Toda materia contenida en los aceites que no sea materia grasa se denomina insaponificable. Se conocen con el nombre genérico de gomas y comprende una larga lista de sustancias: polipéptidos, fosfátidos, lecitina, proteínas, mucilágenos, esteroides, hidrocarburos, etc. Al no participar en las reacciones de transesterificación, forman compuestos indeseados en el biodiesel. Esto puede alterar el funcionamiento

del motor. En general, son tratados con algún ácido que luego se neutraliza junto con los ácidos grasos libres.

La presencia de agua durante la reacción es tal vez uno de los mayores focos de contaminación, ya que favorece la saponificación y no la transesterificación, produciendo jabones y mermando el rendimiento. En forma de emulsión, su presencia es indeseada en el producto final, más cabe aclarar que el agua es muy soluble en determinados esteres, pudiendo alcanzar concentraciones superiores a las 1500 ppm. El agua así disuelta no parece presentar inconvenientes para el motor.

El biodiesel tiene la ventaja de ser muy biodegradable, pero el revés de la moda lo constituye el hecho que justamente por esto, es muy susceptible de ser contaminado por microorganismos, más aún en lugares en que se espera pueda entrar en contacto con agua.

La glicerina libre es un producto de la reacción de transesterificación, y en general no se encuentra presente si el éster es lavado con agua (la glicerina es polar y tiene mayor afinidad por el agua). Sin embargo, puede aparecer producto de decantados cortos y malos lavados, y se sospecha podría causar depósitos en el motor.

Los glicéridos son el conjunto de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos que pudieran existir. La utilización de un exceso de alcohol en un 100% en general asegura su ausencia. Sin embargo, pueden presentarse tras reacciones incompletas. Los triglicéridos constituyen los aceites y lípidos en general que conforman la materia prima, por lo que en forma menos técnica, podríamos decir que éstos constituyen "el aceite que no reaccionó". El uso de aceites vegetales como combustibles en motores diesel también ha sido estudiado desde hace ya muchos años, pero en ese caso, deben adaptarse los mismos.

Los ácidos grasos libres y los jabones son compuestos relacionados. En general el biodiesel es producido utilizando un catalizador como el metóxido de sodio. Cualquier ácido graso presente reaccionará con el catalizador en presencia de agua para formar jabones. Éstos suelen ser removidos en la etapa de lavado, aunque su

presencia en exceso dificulta enormemente ésta etapa. Durante el funcionamiento del motor, el metal proveniente del jabón o catalizador puede formar cenizas.

Se consideraran tres residuos principales de la producción de Biodiesel a partir de la grasa de Pollo; para los cuales se expone un tratamiento aplicable a cada uno de ellos. Estos residuos son: glicerina cruda, Metanol y las Aguas de Lavado de Biodiesel.

En la tabla 5.11, se presenta un análisis de la disposición de los residuos basados en una producción de 1200 ml de grasa de pollo, operando a condiciones optimas; es decir con un rendimiento de 0.9834. Se obtiene un 10% de glicerina cruda, el metanol

Tabla 5.11. Disposición de Residuos.

Desecho	Producción	Uso	Disposición
Glicerina Cruda	118.00 ml	solvente, plastificante, edulcorante, suavizante, en la producción de nitroglicerina cosméticos, jabonería, licores, lubricante, tintas, anticongelante	Recuperación y neutralización de la glicerina. Purificación de la Glicerina
Metanol	0.59 ml	Reutilización en el proceso productivo	Proceso de destilación
Aguas de Lavado	1180.08 ml	Reutilización en el proceso productivo	Tratamiento de agua residual

5.2.2 Refinamiento del glicerol o glicerina

La glicerina bruta obtenida, que se produce en una cantidad del orden del 10% del biodiesel elaborado, debe ser refinada para obtener un producto con valor agregado, comercializable en los campos químico, farmacéutico y cosmético. Entre los empleos de la glicerina merecen citarse: solvente, plastificante, edulcorante, suavizante, en la producción de nitroglicerina (ya sea para explosivos o para uso farmacéutico como vasodilatador), cosméticos, jabonería, licores, lubricante, tintas, anticongelante, producción de resinas, esteres par los más variados empleos, humectante,

emulsionantes (uso cosmético y alimentación). Leffingwell y Lesser (1955); han listado 1583 usos diversos de la glicerina.

La glicerina se produce a través de las siguientes vías:

1. A partir de la escisión de grasas y por lo tanto ligada a la disponibilidad de dichos productos ya sea de origen animal o vegetal y al mercado del otro componente de las grasas, o sea el ácido graso o el relativo jabón.
2. Por vía sintética a partir del propileno pasando por la clorhidrina (proceso en si costoso).
3. Como subproducto de la producción del biodiesel.

Recuperación y neutralización de la glicerina.

La glicerina resultante es separada del metanol que contenga por medio de destilación; así como también contiene catalizador que no ha sido utilizado y jabón, el cual se neutraliza con un ácido formando sales, y se envía a almacenamiento como glicerina cruda. Para neutralizar esta glicerina recuperada se usa ácido clorhídrico y soda cáustica, que forman cloruro de sodio el cual es dejado simplemente en la glicerina. La glicerina tiene generalmente una pureza de entre 80% y 88% y puede ser vendida como glicerina cruda.

a. Purificación de la Glicerina

La glicerina obtenida se somete a un proceso de purificación con el objetivo de obtener glicerina farmacéutica de alta calidad.

La glicerina se introduce inicialmente en una columna de secado donde se evapora la mayor parte del agua que contiene. Posteriormente se destila eliminando así todo su contenido en agua, jabones y glicerina polimerizada.

Finalmente la glicerina se introduce en una columna de stripping con inyección de vapor, eliminando productos generadores de malos olores y dando lugar a una glicerina con trazas de color amarillo que se blanquea posteriormente con carbón activo.

La planta para el tratamiento de la glicerina consiste en una instalación continua con una sección de pretratamiento de la misma para eliminar los jabones y ácidos grasos libres que pudiera contener, seguida de una sección de destilación constituida por: una columna para separar las fracciones livianas (agua, metanol, metilester). Dicha columna posee un reboiler, un condensador y un recipiente receptor de la fracción liviana. Esta columna funciona al vacío.

El fondo de la columna se envía a un separador de sales y de la fracción más pesada, que es servido de un reboiler. El producto pesado (sales, colas o gomas y otros) se descargan en el recipiente intermedio. Por último una segunda columna de rectificación de la glicerina alimentada en fase vapor, proveniente del reboiler, rectifica la glicerina.

El producto así obtenido es una glicerina con un elevado título (99% min) siendo necesario para alcanzar la calidad farmacéutica proceder a la decoloración y desodorización. Esto último se efectúa en una batería de columnas con carbón activo granular.

La figura 5.3 muestra el esquema del tratamiento de la glicerina.

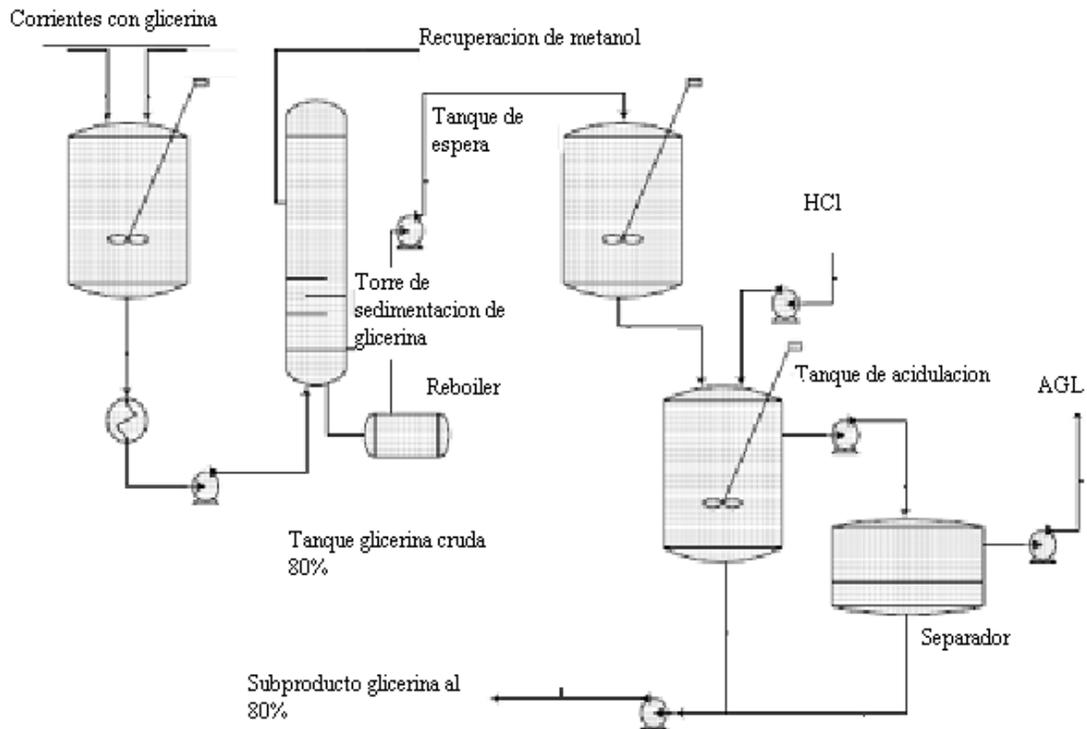


Figura 5.3. Diagrama de flujo de Tratamiento de Glicerina.

5.2.3 Remoción de Metanol

El metanol en exceso de la primera etapa (esterificación) se puede deshidratar en vacío y, como el metanol separado luego de la etapa de transesterificación, puede ser reprocesado para su reutilización en la reacción.

En algunos sistemas el exceso de metanol se remueve por un simple proceso de destilación. En otros sistemas el metanol se remueve después de que la glicerina y los retores han sido separados. En cualquiera de los casos el metanol se recupera y reutiliza usando un equipo convencional. Se debe tener cuidado para asegurarse que no se acumule agua en las corrientes de recuperación del metanol.

a. Separación de Metanol.

Una vez que la reacción se ha completado y el metanol ha sido removido, existen dos productos principales: Metil éster y Glicerina

Debido a la diferencia de densidades entre la glicerina y el metil éster, los dos pueden ser separados por gravedad y la glicerina es simplemente retirada por el fondo. En algunos casos se usa una centrífuga para la separación. Cualquier capa difusa puede ser reciclada o enviada a un tratamiento de efluentes.

Terminada la reacción, el metanol remanente queda retenido aproximadamente en un 50% en la fase de la glicerina, y otro 50% en el éster. Sin embargo, el lavado del éster con agua remueve el contenido de metanol, dado que el agua, compuesto altamente polar, tiene gran afinidad por éste alcohol. Cualquier remanente de alcohol en el éster sería en el peor de los casos quemado en la cámara de combustión sin mayores inconvenientes, y presenta en última instancia un mero problema de costos (ya que su recuperación presenta un ahorro valioso). (Larosa, Rodolfo J.; 2006). La figura 5.4 esquematiza el proceso de remoción de metanol.

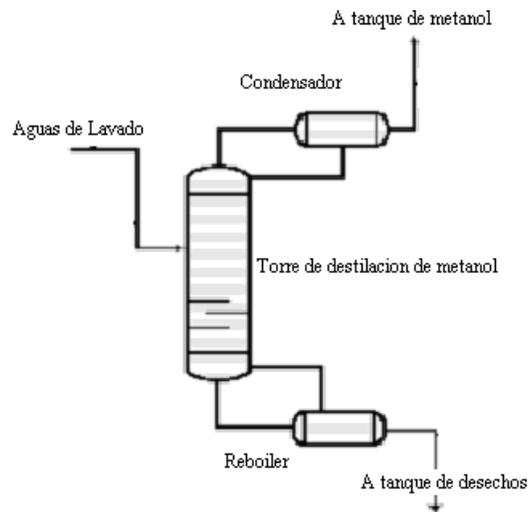


Figura 5.4. Proceso de Remoción de Metanol.

5.2.4 Aguas de Lavado

El agua residual del proceso productivo de Biodiesel. En esencia contiene mayormente jabón así como algo de Metanol y soda cáustica. El agua que se obtiene no es mucho más diferente de la que se genera lavando coches con jabón. La soda cáustica también conocida como hidróxido sódico o lejía, es usada globalmente como agente para desbloquear desagües. Una vez separada la glicerina, el metil éster se lava con agua tibia para remover catalizador residual o jabón, se seca, y se envía a almacenamiento.

En algunos procesos se puede eliminar la etapa de lavado a través del uso de insumos limpios. Este proceso da como resultado un éster con 98% de pureza que puede ser vendido como combustible. En algunos casos, los ésteres se destilan al vacío para conseguir un nivel más alto de pureza.

La etapa de lavado está fuertemente afectada por el nivel de ácidos grasos libres en la alimentación. A mayor cantidad de éstos, mayor formación de jabón, y por consiguiente mayor necesidad de agua de lavado. Si el contenido de jabón es alto, será necesaria mucha agua de lavado, la que puede reaccionar con el aceite originando una reacción en cadena que dará por resultado la formación de más jabón. Obviamente, esto se traduce en una disminución del rendimiento.

Como un tratamiento que se brindaría a este residuo se puede mencionar el un sistema cerrado para recircular el agua, con el objetivo de reciclar parte del agua. Ya que de esta manera se reduciría el coste de agua. Como tratamiento residual del agua de lavado se aplica las cuatro etapas de tratamiento (preliminar, primario, secundario y terciario)

El proceso de Lavado del Ester es considerado que solo es correcto aplicarlo a escala piloto por las implicancias ambientales respecto al volumen de agua necesario para efectuar dicho proceso.

5.3 DETERMINACIÓN DE GASTOS ENERGÉTICOS Y GASTOS DE AGUA EN EL PROCESO

Los gastos energéticos y gastos de agua implicados en la producción de biodiesel son necesarios de evaluar para la sostenibilidad de la producción de este; debido a que es considerado como un biocombustible amigable con el medio ambiente.

5.3.1 Consumo de Energía

En los equipos utilizados, el gasto de energía viene representado en las resistencias utilizadas para el calentamiento del enchaquetado; así como también los motores utilizados para la agitación del sistema.

En la tabla 5.12 se hace una descripción de los equipos utilizados que consumen energía en el sistema de reactores construido.

Tabla 5.12. Descripción del Equipo Eléctrico Utilizado.

Equipo	Uso	Voltaje	Cargas	Tiempo de Uso	Cantidad
Resistencia Eléctricas	Calentamiento de enchaquetado	120 v	1500 W	15 min	2
Motores	Sistema de Agitación	12 v	10W	Aprox. 2 hrs.	2

El consumo de energía del sistema, para producir Biodiesel a partir de Grasa de Pollo; será considerando únicamente las resistencias eléctricas utilizadas para el sistema de calentamiento y el sistema de agitación. Usando para ello la siguiente fórmula:

$$\text{Consumo de Energía} = A * B * C$$

Donde:

A: Consumo de Electricidad en Watt

B: Tiempo de uso del equipo

C: Cantidad elementos

Sustituyendo datos de la descripción de las resistencias, en la formula anteriormente mencionada, se tiene:

$$\text{Consumo de Energia por hora} = 1500 W * 2 * 0.25 h$$

$$\text{Consumo de Energia por hora} = 750 W * h$$

El consumo de energía de las resistencias utilizadas en el equipo es de 750 W*h.

De igual manera se obtiene el consumo de energía de los motores usados para la agitación.

$$\text{Consumo de Energia por hora} = 40 W * h$$

Por lo tanto el consumo total de energía requerida por los sistemas seria la suma de ambas;

$$\text{Consumo de Energia por hora Total} = 790 W * h$$

$$\text{Consumo de Energia por hora Total} = 790 W * h * (\$0.11 w - h)$$

$$\text{Consumo de Energia} = \$0.0869$$

5.3.2 Consumo de agua.

El consumo de agua para el equipo diseñado, se divide en agua destilada, y agua dura. El enchaquetado del reactor debe utilizar agua destilada (desmineralizada), para evitar incrustación de sales en el equipo.

Para el enchaquetado se requiere un consumo de 7.9 litros de agua destilada para cada uno de los reactores; es decir 15.8 litros para el sistema.

En la limpieza del equipo se considera un consumo de 5% del agua utilizada en el enchaquetado; es decir 0.395 litros de agua dura para cada reactor.

Para el lavado del Biodiesel obtenido (sí se desea Lavar); se debe considerar, que la cantidad utilizada para efectuar el lavado es en relación de 1:1 del producto obtenido. Es decir la cantidad de Biodiesel a lavar igual deberá ser la cantidad de agua a utilizar para el lavado de este.

La tabla 5.13 describe la cantidad de utilizada en cada proceso.

Tabla 5.13. Cantidad de agua utilizada para lavado de Biodiesel.

Descripción	Uso	Cantidad (l)	Consumo (\$)
Agua Destilada	Enchaquetado	15.8	10.27
Agua Dura	Limpieza de Equipo	0.79	0.395
Agua Destilada	Lavado de Biodiesel	1.180	0.1167

5.4. Manual de Instalación del Sistema de Reactores

1. Esquema del Equipo

La figura 5.5 es un esquema de cómo está construido el sistema de reactores.

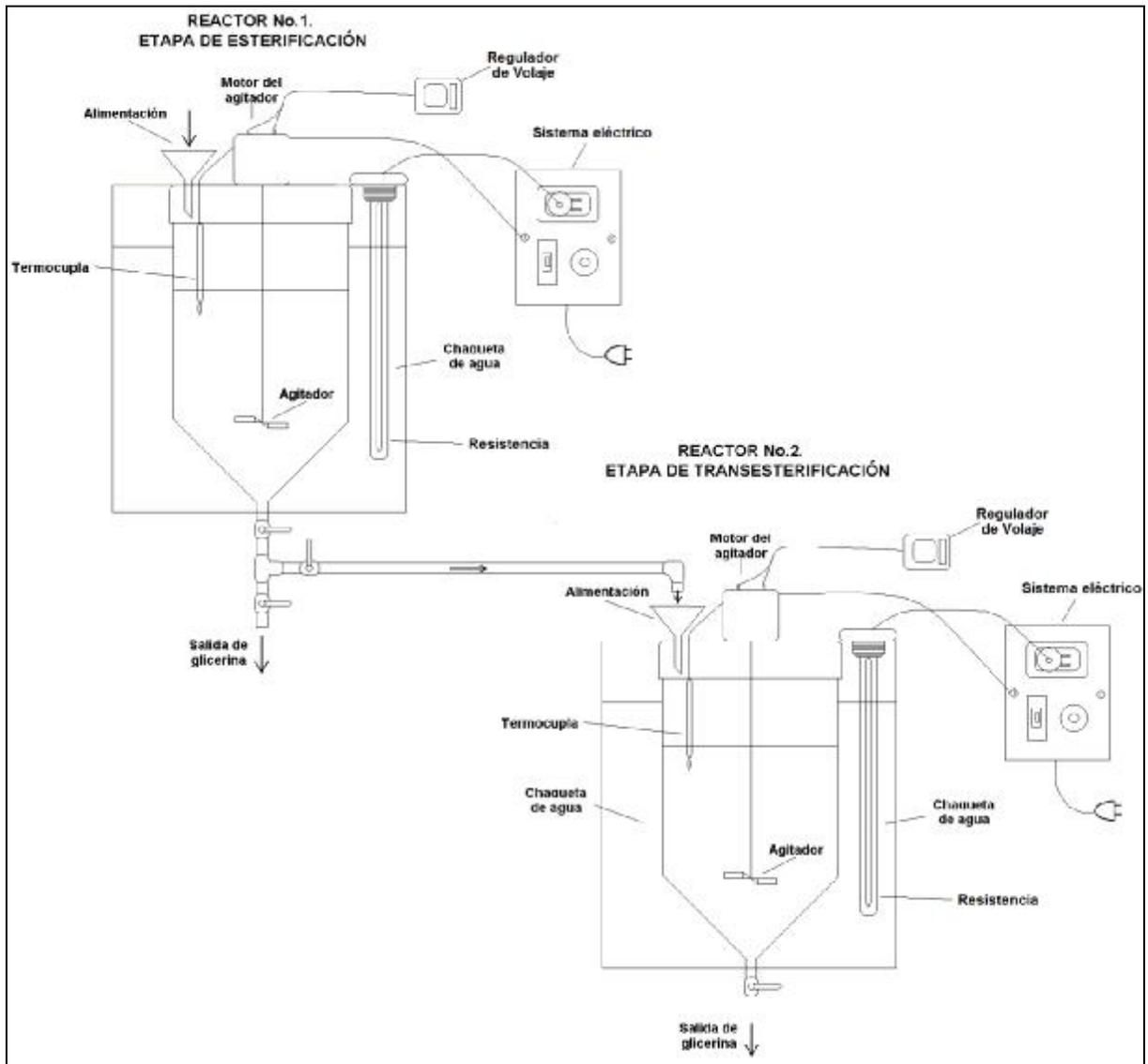


Figura 5.5. Esquema del sistema de reactores utilizado para la producción de biodiesel.

En la tabla 5.14 se detallan cada una de las partes del equipo.

2. Partes del Equipo

Tabla 5.14. Descripción de las partes que componen los sistemas de reactores.

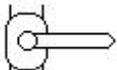
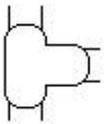
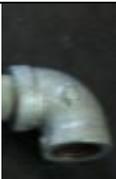
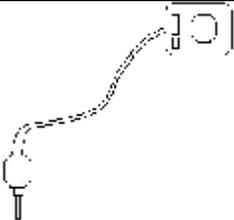
ACCESORIOS		CANTIDADES	CODIGO	
		Válvulas de bola de hierro galvanizado.	4	A1, A2, A3, A4
		Uniones T de acero inoxidable 1/2"	1	B1
		Codo de 90 ° de hierro galvanizado	1	C1
		Niples con rosca de 1/2 x 1 1/2" de acero inoxidable	4	D1, D2, D3, D4
		Niple con rosca de 1/2 x 12" de hierro galvanizado	1	E1
		Embudos de plástico	2	F1, F2
		motor regulador con de voltaje	2	H1, H2

Tabla 5.14. Descripción de las partes que componen los sistemas de reactores. *Continuación.*

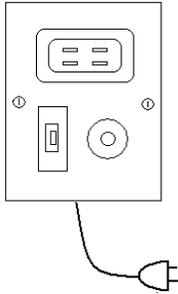
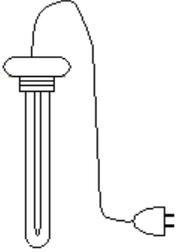
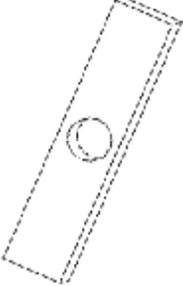
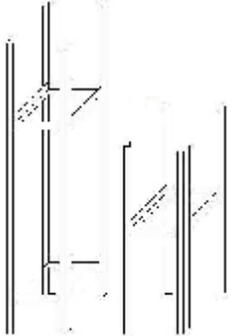
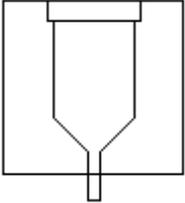
ACCESORIOS		CANTIDADES	CODIGO
		Sistemas eléctricos (1 termoresistor, 1 controlador de temperatura y 1 relé)	2 I1, I2
		Agitadores de acero inoxidable	2 K1, K2
		Resistencia de 1500 W	2 L1, L2
		Soporte de madera para resistencias	2 M1, M2

Tabla 5.14. Descripción de las partes que componen los sistemas de reactores. *Continuación.*

ACCESORIOS		CANTIDADES	CODIGO
		2	J1, J2
		2	R1, R2

La figura 5.6 es un esquema de cómo van colocadas cada una de las piezas en el equipo para facilitar el armado.

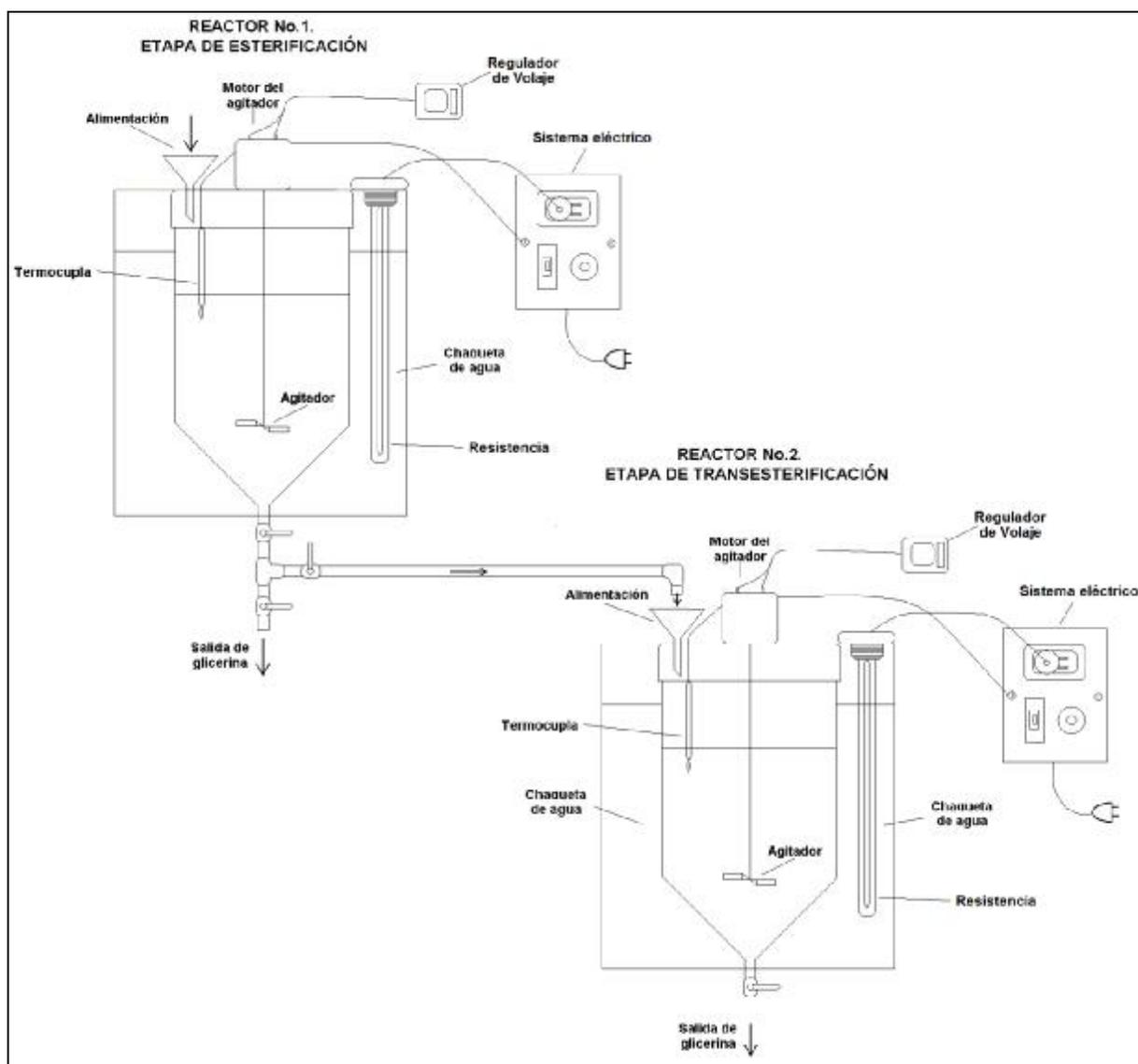


Figura 5.6. Esquema del las piezas del sistema de reactores utilizado para la producción de biodiesel.

3. Indicaciones de uso del Equipo.

- Se debe construir el equipo como se ha indicado anteriormente.
- El equipo para producir biodiesel a partir de grasa de pollo, consta de dos reactores; en cada uno de ellos se efectúa reacción de esterificación y transesterificación respectivamente. Es necesario que todas las piezas

removibles de este (válvulas, niples, etc), se encuentren sujetas con cinta teflón para prevenir fugas al momento de producir.

- Este equipo trabaja 110 V, es por ello que antes de conectarlo es necesario verificar la alimentación eléctrica con la que se trabajará.
- El agua utilizada en el enchaquetado de los reactores, debe ser agua destilada con pH neutro, para evitar incrustaciones de sales y corrosión en el metal.
- Las resistencias deberán colocarse sobre los soportes de madera, e introducidas en la chaqueta de agua EVITANDO que tenga contacto alguno con las paredes metálicas de los reactores, de lo contrario se producirá un corto circuito.
- Los motores de los agitadores se sujetan en unas pinzas, tratando de mantenerlos lo mas fijo posible, para que el eje donde va sujeto el agitador no colapse. Hay que tener presente que se realizó un adapte en los motores de impresoras para lograr sostener los agitadores.
- La hélice del agitador debe quedar a la profundidad donde se da la unión del cilindro con el cono del reactor.
- La materia prima a utilizar no deberá contener o presentar agua; ya que si este fuese el caso no se produciría biodiesel sino jabón. Así como también no deberá presentar partículas sólidas en suspensión; para ello será necesario efectuarle un pretratamiento de filtración a la grasa.
- El reactor tiene una capacidad instalada de 2 l, sin embargo, se puede trabajar con 1.5 l de grasa.
- Después de cargar el Batch, se debe de introducir la termocupla del sistema eléctrico en la mezcla, procurando que no choque con el agitador, ya que se

descalibra. Lavar y limpiar bien con agua la termocupla después de terminar la producción.

- El sistema eléctrico debe de ser encendido hasta que se tenga todo bien instalado para iniciar la producción.
- Los parámetros como agitación, temperatura, y alimentación de reactivos se pueden variar según la experimentación que se quiera efectuar.
- Las temperaturas para las que esta calibrado el sistema eléctrico del Reactor 1 son: 40, 45 y 50 °C. Las temperaturas para las que esta calibrado el sistema eléctrico del Reactor 2 son: 45, 50 y 55 °C.
- Cada motor eléctrico tiene un adaptador de corriente, que permite operar a las siguientes revoluciones por minuto:

1.5 V: 210 rpm

3.0 V: 420 rpm

4.5 V: 780 rpm

- El equipo está diseñado para producciones en Batch o discontinua, es por ello que para producir un nuevo lote, este debe ser previamente lavado, para de esta manera evitar residuos de la producción anterior; que puedan influir.
- Al momento de efectuar el lavado a los equipos será necesario retirar todas aquellas partes móviles, así como también todas las partes eléctricas que este contenga.
- Los reactivos utilizados en cada una de las etapas deberán ser alimentados por la parte superior de cada uno de los reactores, a través de un embudo colocado sobre la tapa de cada uno de ellos.

5.5. Manual de Mantenimiento del Sistema de Reactores

El equipo para producción de biodiesel ha sido construido en acero inoxidable, por lo tanto es necesario efectuar limpiezas minuciosa de este, antes y después de su uso.

Se debe efectuar limpieza COP al equipo es decir un desmontaje de todas las piezas removibles de este. Utilizando para ello un detergente alcalino, para obtener mejores resultados, en la tabla 5.15 se detallan los pasos para la limpieza.

Tabla 5.15. Pasos para la limpieza del equipo.

Paso	Descripción
1	Retirar la Termocupla y las resistencias
2	Retirar el agua destilada del enchaquetado del los reactores
3	Eliminar los residuos de Biodiesel presente en los reactores
4	Desmontar todas las piezas removibles del equipo
5	Sumergir todas las piezas en Solución de detergente alcalino, durante el tiempo especificado por el proveedor del producto o en la viñeta de este.
6	Restregar vigorosamente el interior de los reactores con detergente alcalino, así como también el enchaquetado del mismo
7	Enjuagar con abundante agua, hasta quitar residuos de detergente
8	Secar los reactores y aplicar un desengrasante en el interior y exterior del equipo, según especificaciones de proveedor
9	Restregar vigorosamente cada unas de las partes con mascon de fibra, utilizando cepillo de cerdas en aquellas piezas tubulares
10	Enjuagar cada una de las piezas con abundante agua, hasta retirar todo el detergente
11	Limpiar la termocupla utilizando desengrasante, teniendo sumo cuidado de no humedecer el cable eléctrico de este.

CONCLUSIONES

1. En el proceso de extracción de pollo, se debe lograr una completa remoción del agua, ya que influye directamente en la reacción, desviándola de la formación de biodiesel y orientándola a la formación de jabón, reduciendo el rendimiento del proceso.
2. Debido a que la grasa de pollo es un material de alta acidez, la metodología que mejor se ajusta es la que combina catálisis ácida y básica, logrando en la etapa ácida una reducción desde 74.5% a un valor entre 2 – 6 % de ácidos grasos libre.
3. La ecuación de velocidad de reacción para la Etapa de Esterificación es

$$-r_A = 8.73697 \times 10^{11} e^{\frac{-8539.6}{T}} C_A^{0.78} \left(\frac{mol}{l-hr} \right)$$

y para la etapa de Transesterificación es

$$-r_A = 5.76525 \times 10^{10} e^{\frac{-8068.65}{T}} C_A^{1.81} \left(\frac{mol}{l-hr} \right)$$

4. El valor de máxima Conversión que se obtuvo en la Etapa 1 fue de 0.7457 y el valor generado por el punto óptimo fue de 0.833404; teniendo, en orden de significancia, que los factores que influyen en la esta reacción son: 1) Régimen de agitación, 2) Catalizador y 3) Temperatura.
5. El valor de máximo Rendimiento que se obtuvo en la Etapa 2 fue de 0.9834 y el valor generado por el punto óptimo fue de 1.00416; teniendo, en orden de significancia, que los factores que influyen en la reacción son: 1) Catalizador, 2) Régimen de agitación y 3) Temperatura.

6. Los parámetros de calidad evaluados en la muestra de biodiesel, se encuentran dentro de lo establecido por las normas internacionales, esto valida el el proceso de producción diseñado.

7. Del análisis estadístico se obtuvieron las condiciones óptimas de operación en los reactores construidos para la etapa de esterificación:
 - § Temperatura = 50°C
 - § RPM = 748.6
 - § Catalizador (H_2SO_4) = 7.5 ml.

8. Del análisis estadístico también se obtuvieron las condiciones optimas de operación en los reactores construidos para la etapa de transesterificación:
 - § Temperatura = 55°C
 - § RPM = 644.4
 - § Catalizador (NaOH) = 6.1 gr.

9. En la búsqueda de métodos para darle seguimiento a las variables del proceso, se comprobó que el método enzimático para la medición de triglicéridos en sangre, se puede aplicar para medir los triglicéridos a la mezcla antes de iniciar la segunda etapa, y así llegar a valores utilizados en el análisis numérico.

RECOMENDACIONES

1. Es importante que en el país las empresas se empiecen a interesar en el proceso de producción de biodiesel ya que de esta manera podrán producir de una mejor manera y tener un producto de mayor calidad.
2. Se debe impulsar la investigación de la ecuación de velocidad de reacción de producción de biodiesel, ya que es característica de la materia prima utilizada y ayuda a dimensionar el reactor a utilizar en el proceso.
3. En el proceso productivo se debe tener en cuenta que la materia prima siempre debe llevar la menor cantidad de agua posible, por lo que un pretratamiento siempre es recomendable para materias primas que no sean vírgenes.
4. Los equipos deben ser ocupados dentro del rango de parámetros en los que fueron diseñados, de lo contrario sufrirán desperfecto y no se garantiza los resultados esperados.
5. Se deben instaurar leyes que rijan el consumo y venta del biodiesel como iniciativa hacia la comercialización del mismo en nuestro país.
6. El biodiesel es una alternativa muy importante para el diesel de petróleo y es muy importante para el desarrollo de nuestro país que se aproveche la variedad de materias primas con las que se cuenta en la actualidad.
7. Se debe utilizar materias primas, que no resulten competitivas; es decir aquellas que se utilizan para elaborar productos de primera necesidad (alimentos); así como también aquellas con las que se cuenta disponibilidad en nuestro país.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ü Libros.

1. De Blas, C.; Mateos, G.G. y Rebollar, P.G^a. (eds.), (2003). *Tablas FEDNA de composición y valor nutritivo de alimentos para la formulación de piensos compuestos (2^a ed.)* Fundación Española para el Desarrollo de la Nutrición Animal. Madrid, España. 423 pp.
2. Juran J.M., Gryna F.M., (1993). *Manual de control de la calidad*. 4^a ed. Vol. II, McGraw-Hill
3. Lawson, John; Madrigal, José. (1992). *Estrategias experimentales para el mejoramiento de la calidad en la industria*. Primera Edición, Editorial Iberoamérica, S.A de C.V, México.
4. Levenspiel, Octave. (1995). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Segunda Edición, Editorial Reverté, S.A.
5. Perry, Rober H. (1995). *Perry, manual del ingeniero químico*. Sexta Edición, capítulo 4, Editorial McGraw Hill, México
6. Prat Albert, Grima Pere, et. al., (2000). *Métodos estadísticos control y mejora de la Calidad*. Alfaomega Editores, México.
7. Torres, Tania (2005). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Guión de clases, Ciclo II-2006, FIA-UES.
8. Zelaya, Jessica (2007). *“Evaluación de materiales vegetales y residuales oleaginosos para la producción de biodiesel en El Salvador”*. Trabajo de Graduación previo a la opción al Grado de Ingeniera Químico. 2007, FIA-UES.

ü Medios electrónicos en Internet.

9. Babcock, R.E.; (2006); *Biodiesel, propiedades*; Extraído: 15 de Febrero de 2007 de www.solisclima.com
10. Ballesteros, Ignacio (2006); *Biocombustibles*, Extraído: 20 de Febrero de 2007 de www.fundicoton.org
11. Biodiesel Argentina (2007); *Biodiesel*. Extraído: 20 de Febrero de 2007 de www.biodiesel.com.ar
12. Cala H.D.F, (1999); *Producción de Biodiesel, combustible automotriz a partir de aceites vegetales*, Extraído: Enero de 2007 de <http://www.corpodib.com/estudios2.htm>,
13. Cardona Villada, Wilson (2006); *Biocombustibles*, Extraído: 20 de Febrero de 2007 de <http://www.biocombustibles.es>
14. Cardona Villada, Wilson (2006) *Biocombustibles: verdades y mitos* , Extraído: 15 de Octubre de 2006 de <http://www.chilecientifico.cl>
15. Chiu Chih Ming, Gioielli, Luiz Antonio y Sotero Solis, Victor (2006), *Grasas y aceites ,fraccionamiento de la grasa abdominal de pollo*. Extraído: 10 de Febrero de 2007 de [Http://www.ig.CSIC.es](http://www.ig.CSIC.es)
16. Dalla Costa, Bruno O.; Pisarello, María L.; Querini, Carlos A. (2006). *Esterificación con etanol para la producción de biodiesel a partir de materias primas de alta acidez*. Extraído: 20 de Febrero de 2007 de www.strucplan.com.ar
17. Fabrizio, Luis; Patiño, Gustavo; Pereyra, Luis Pablo; Roussel, Fabien; Riba, Emiliano; Coronado, Gonzalo; (2006) *BIODIESEL, documento síntesis del estudio de impacto ambiental, PLANTA PARA PRODUCCIÓN DE*

BIODIESEL EN EL PUERTO DE BILBAO Mayo 2004, Extraído: 6 de Junio de 2007 de [http://: www.españacientifico.es](http://www.españacientifico.es)

18. Ing. Rodolfo J. Larosa, (2006). *Proceso para la producción de BIODIESEL (metilester o esteres metílicos de ácidos grasos), Refinación de glicerina;* Extraído: 8 de Septiembre de 2007 de www.biodiesel_todo.org.
19. González Alvarez, Angel (2006), *Aceites Vegetales*. Extraído: 10 de Febrero de 2007 de [http://: www.agroterra.com](http://www.agroterra.com)
20. Kac, Aleks (2000) Extraído: 10 de Septiembre de 2006 de [http://: www.journeytoforever.org](http://www.journeytoforever.org)
21. Leffingwell y Lesser Glycerin, Brooklyn, (1955), *Usos de la glicerina*. Extraído: 8 de Septiembre de 2007 de www.todoglicerina.com.
22. Leone, Andrés; Almada, Miguel (2002); SAGPyA ; Agencia de Desarrollo de Inversiones. 2001. *Propiedades del biodiesel*. Extraído: 13 de Octubre de 2006 de <http://www.sagpya.mecon.gov.ar>
23. Nouredini, H. ; Zhu, D. (1997). *Kinetic of transesterifications of soybean oil*. Extraído: 5 de Agosto de 2007 de www.linkinghub.elsevier.com
24. Othmer, Kirk (2006); *Biodiesel*, Chemical Technology Enciclopedia
25. Roel, Álvaro; (2006) *Biocombustibles*, Extraído: 15 de Febrero de 2007 de www.itgd.org.pe
26. Turner, Timothy Lawrence (2005), *Modeling and simulation of reaction kinetics for biodiesel production*. Extraído: 29 de Junio de 2007 de www.lib.ncsu.edu/

27. Ullate, Rafael; Serrano, Alonso (2005), *Cromatografía. Principios y aplicaciones*. Extraído: 3 de Agosto de 2007 de www.uam.es/personal_pdi/ciencias/manchi/alim/CURSO0607/trabajos/trabajo4.pdf

28. Vargas Rodríguez, Paula Susana (2007), *Con aceite de pollo se busca hacer biodiesel*, Extraído: 7 Abril de 2007 de www.plazacapital.org

ANEXOS

ANEXO 2.1: TIPOS DE REACTORES A UTILIZADOS PARA LA ELABORACIÓN DE BIODIESEL.

a. Procesador del biodiesel ' modelo A ' de Mike Pelly.

Mike Pelly, originario de E.E.U.U., ha venido produciendo biodiesel durante los cinco últimos años, usando como materia prima grasas o aceites usados en la cocina, en la figura A 2.1 se muestra el esquema de su reactor para producir biodiesel.

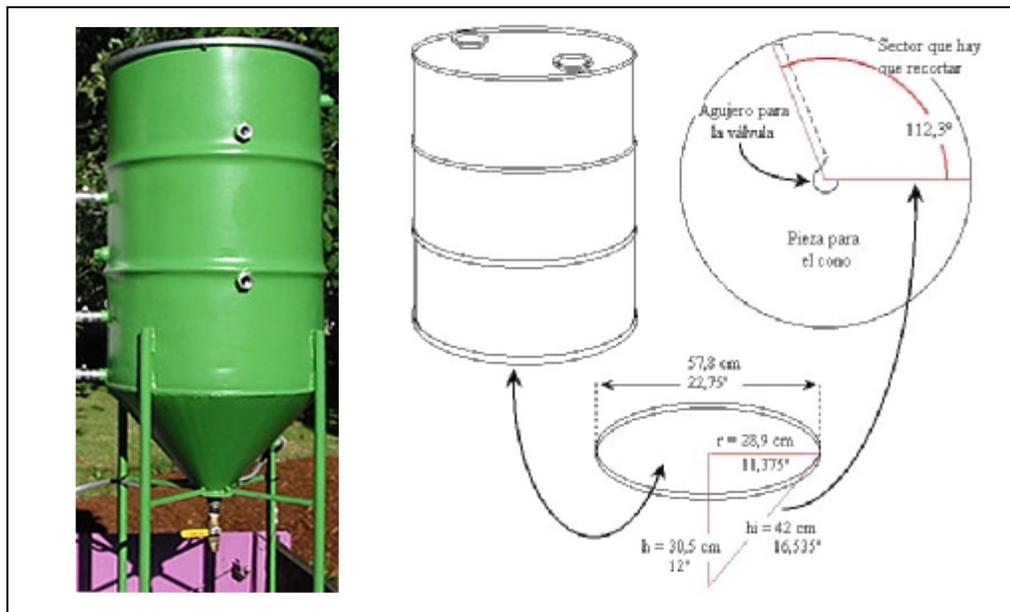


Figura A 2.1. Esquema del reactor diseñado por Mike Pelly para la elaboración de biodiesel.

El Modelo A de Pelly, es el quinto prototipo, en una diversa serie de reactores. Las especificaciones del equipo se detallan a continuación:

- **Tipo de reactor:** Reactor discontinuo
- **Material del reactor:** Acero.
- **Capacidad del Reactor:** 55 galones
- **Producción:** 2000 galones por día
- **Tiempo total de Producción:** 8-10 horas
- **Tamaño del lote:** 400 galones
- **Tiempo de residencia:** 2 horas

El proceso productivo que el ha desarrollado, resume los siguientes pasos:

- Medir el pH
- Calentar el aceite
- Preparar el metóxido
- Mezclar el aceite con el metóxido
- Extraer la glicerina
- Lavar y secar

b. Proceso en dos etapas basado en el método de Mike Pelly por Aleks Kac.

Aleks Kac aplica un proceso de dos etapas para la elaboración de biodiesel, la primera ácida y la segunda alcalina. Se basa en la gran concentración de ácidos grasos libres (AGL) de los aceites de cocina usados, pero se puede usar con cualquier aceite o grasa, ya sea de origen animal o vegetal, aunque no contenga muchos AGL. Este proceso mejora enormemente el rendimiento de la reacción y su esquema se muestra en la figura A 2.2:

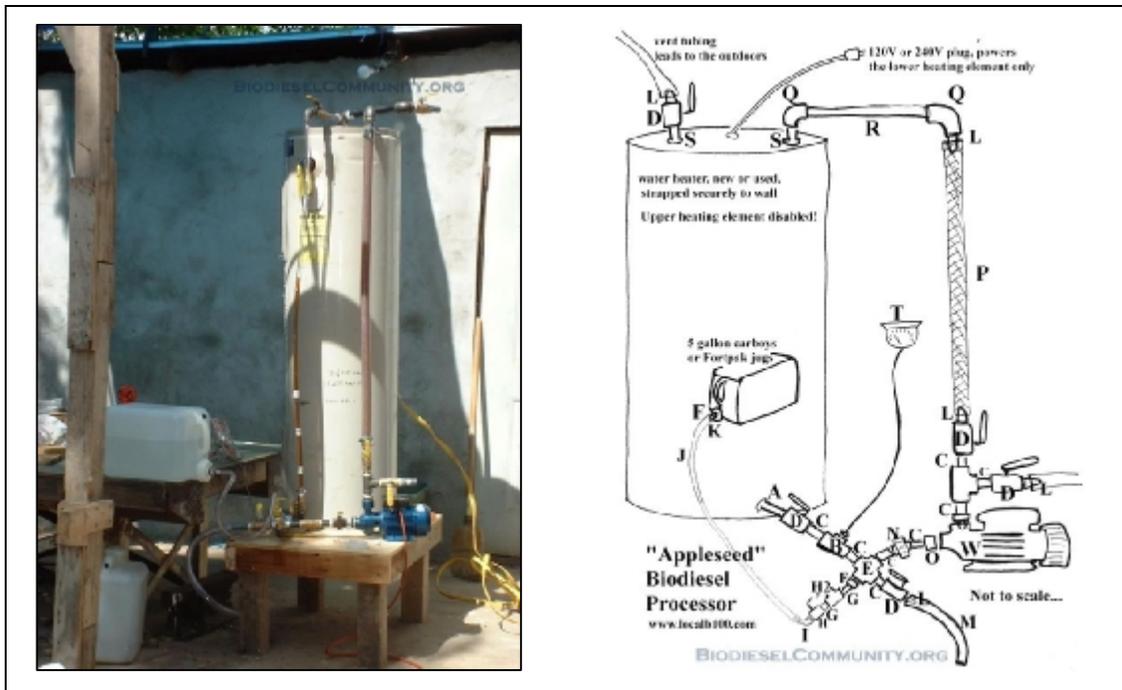


Figura A 2.2. Esquema del reactor diseñado por Aleks Kac.

Especificaciones del equipo:

- **Tipo de reactor:** Reactor discontinuo
- **Material del reactor:** Acero
- **Capacidad del Reactor:** 9 galones
- **Tiempo de residencia:** 2 horas

Este método difiere en el proceso de Mike Pelly en lo siguiente:

- No se realiza la valoración, si no se trabaja con productos químicos frescos no se consiguen resultados exactos.
- Se agrega más mezcla de metóxido en una segunda etapa.

c. Mini-reactor para pruebas de uno o dos litros.

El mini reactor se muestra en la figura A 2.3:



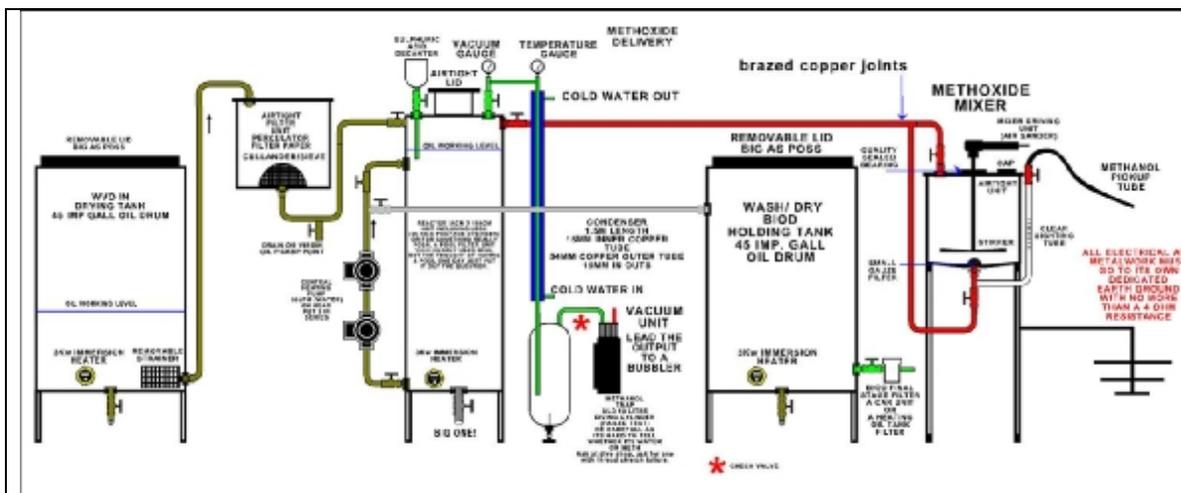
Figura A 2.3. Esquema del reactor casero elaborado para la producción de Biodiesel.

Especificaciones del equipo:

- **Tipo de reactor:** Reactor discontinuo
- **Material del reactor:** Bidón de polietileno de alta densidad con dos tapas (una encajada a presión y otra enroscada encima)
- **Capacidad del Reactor:** 1 galón
- **Tamaño del lote:** 1 ó 2 litros
- **Tiempo de residencia:** 2 horas

d. Procesador de biodiesel del vacío de lan

La figura A 2.4 esquematiza el proceso se basado en el método desarrollado por Aleks Kac:



De izquierda a derecha:

- Tanque = materia prima
- Unidad de filtrado con bomba de vacío abajo. tanque de 20 litros
- Tanque de mezcla, condensador posterior y una trampa de líquido abajo.
- Recipiente de 45 kilogramos de propano.
- Tanque de lavado del biodiesel.
- Unidad de tanque de 20 litros, mezclador de Metóxido

Figura A 2.4. Esquema del equipo diseñado por lan para elaborar biodiesel.

ANEXO 3.1: CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA (Ullate, 2005)

La cromatografía de capa fina, es un tipo de cromatografía plana, en la cual, se emplea una capa plana y relativamente delgada de un material que a su vez es el soporte, o bien que recubre una superficie de vidrio, plástico o metálica. La fase móvil se mueve a través de la estacionaria por capilaridad, a veces ayudada por gravedad o por aplicación de un potencial eléctrico. En la actualidad, la cromatografía en plano se centra en la técnica de la capa fina, que es más rápida, tiene mejor resolución, y es más sensible que su alternativa en papel.

Las placas de capa fina se obtienen de forma comercial. Los tamaños son varios 5X20, 10X20, y 20X20. La aplicación de la muestra es el aspecto más crítico de la cromatografía en capa fina. Por lo general, se aplica una disolución de la muestra del 0,001 al 0,1 %, como una mancha, a 1 o 2 cm. del extremo de la placa.

Pero para una separación de mayor eficacia, la mancha debería tener un diámetro mínimo aproximadamente 5mm para una aplicación cualitativa y menor para el análisis cuantitativo, y en el caso de las disoluciones diluidas se realiza tres o cuatro aplicaciones superpuestas secando la zona entre aplicación. La aplicación puede ser manual o por aplicadores mecánicos. Si es manual es por contacto entre la placa y un capilar que contiene la muestra, o utilizando una jeringa hipodérmica. En el caso de que sea mecánico, se mejorara la precisión y exactitud de la aplicación.

La forma más común de desarrollar la placa consiste en depositar una gota de la muestra cerca de unos de los extremos de la placa, y marcar su posición con un lápiz. Tras la evaporación del disolvente en el que estaba disuelta la muestra, se coloca la placa en un recipiente cerrado y saturado con los vapores del disolvente con el que se efectuara el desarrollo. Uno de los extremos de la placa se introduce en el eluyente procurando evitar el contacto directo de este con la muestra.

El eluyente asciende por la placa gracias el efecto de capilaridad ejercido entre las finas partículas. A medida que el eluyente se desplaza pasa por el punto de aplicación de la muestra, la disuelve y la arrastra por la placa distribuyéndose entre el disolvente que se desplaza y la fase estacionaria. Después que el disolvente ha pasado a través de la mitad o las dos terceras partes de la longitud de la placa, se retira esta del recipiente y se seca. Las posiciones de la muestra se pueden determinar por distintos procedimientos, el esquema se muestra en la figura A 3.1.

Dos de ellos se usan con la mayoría de las mezclas de sustancias orgánicas. Consisten en nebulizar sobre la placa una disolución de yodo o de ácido sulfúrico, ya que ambos reaccionan con los compuestos orgánicos para dar productos oscuros. También se utilizan reactivos específicos (como la ninhidrina) para localizar las especies separadas. Otro método de detección se basa en incorporar un material fluorescente a la fase estacionaria.

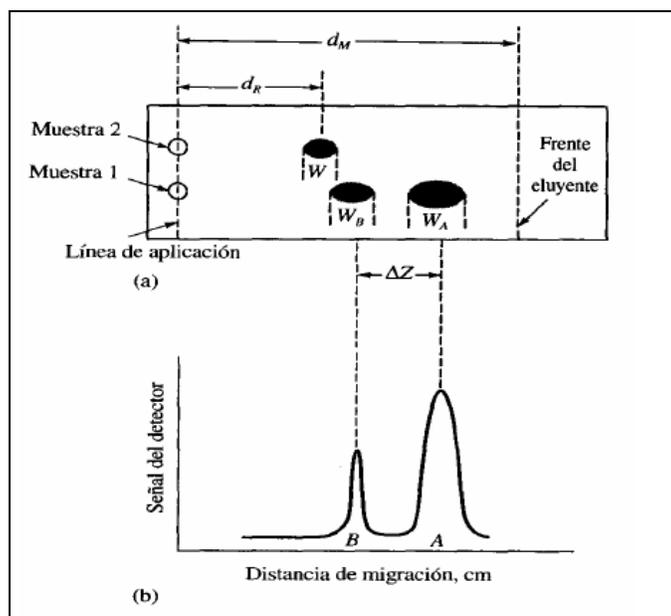


Figura A 3.1. Aspecto ideal que puede presentar una placa tras el desarrollo de la cromatografía en capa fina. La muestra 1 estaba constituida por dos componentes, mientras que la 2 sólo por uno.

Una vez ha finalizado el desarrollo, se examina la placa bajo luz ultravioleta. Los componentes de la muestra amortiguan la fluorescencia del material de tal forma

que, toda la placa exhibe fluorescencia menos los lugares donde están los componentes de la muestra, no fluorescentes.

Existen distintos tipos de análisis cualitativos para identificar los distintos componentes de la muestra tras realizar la cromatografía en capa fina:

Uso de patrones: Consiste en aplicar a la placa la muestra desconocida y disoluciones de muestras purificadas, de las especies que probablemente pueden estar presentes en la muestra desconocida. La coincidencia entre los valores RF de alguna de las manchas de la muestra desconocidas el de alguno de los estándares proporciona evidencias para la identificación de uno de los componentes de la muestra. RF es un nuevo parámetro denominado factor de retardo, siendo el factor de retardo en la Figura 3-17 para el soluto de la muestra 2. Este método necesita una confirmación mediante la repetición del ensayo con diferentes fases móviles y estacionarias y con distintos reactivos de revelado.

$$R_F = \frac{d_R}{d_M}$$

Métodos de elución: Se raspa la zona de la placa que contiene el analito con una espátula o una navaja, y se recoge el sólido sobre un papel satinado. Se trasfiere a un tubo de ensayo u otro recipiente, donde el analito se disuelve con un disolvente adecuado y se separa de la fase estacionaria por centrifugación o filtración. La identificación se realiza por técnicas como la espectrometría de masas, la resonancia magnética nuclear o la espectroscopia de absorción en infrarrojo.

Cromatografía en plano bidimensional: En este caso la muestra se coloca en una de las esquinas de una placa cuadrada y se realiza el desarrollo en dirección ascendente con el disolvente A. A continuación se elimina este disolvente por evaporación, y se gira la placa 90 grados, realizando ahora el desarrollo ascendente con el disolvente B. Tras la eliminación del disolvente, se determina la posición de los componentes con un reactivo de revelado, tipo ninhidrina, y las manchas originadas se identifican comparando sus posiciones con las de los estándares.

ANEXO 4.1: CÁLCULOS DE PARAMETROS DE DIMENSIONAMIENTO DE LOS REACTORES

Para el cilindro:

La altura del cilindro del reactor equivalente a un volumen de 2000 cm^3 (2 Lt) es igual a:

$$Ht = 16.5 \text{ cm}$$

Se considera un diámetro del tanque del igual al 75% en longitud de la altura del cilindro del reactor:

$$Dt = 0.75 * Ht = 12.4 \text{ cm}$$

Consideramos un 25% de holgura con respecto a la altura del cilindro del reactor:

$$Hh = 0.25 * Ht = 4.1 \text{ cm}$$

Para el cono:

$$Dn = 2 \text{ cm}$$

$$r = 1 \text{ cm}$$

$$R = 6.2 \text{ cm}$$

$$h = (b + x) = \frac{R}{\text{sen } 45^\circ}$$

$$h = \frac{6.2 \text{ cm}}{\text{sen } 45^\circ} = 8.8 \text{ cm} \sim 9 \text{ cm}$$

$$\frac{R}{h} = \frac{r}{x}$$

$$x = \frac{(9 \text{ cm})(1 \text{ cm})}{6.2 \text{ cm}} = 1.45 \text{ cm} \sim 1.5 \text{ cm}$$

$$b = (9 - 1.5) \text{ cm} = 7.5 \text{ cm}$$

$$A = R - r = (6.2 - 1) \text{ cm} = 5.2 \text{ cm}$$

$$s = \frac{b * R}{A} = \frac{(7.5 \text{ cm})(6.2 \text{ cm})}{5.2 \text{ cm}}$$

$$s = 8.94 \text{ cm} \sim 9 \text{ cm}$$

$$\alpha = \frac{180^\circ * R}{s} = \frac{180^\circ * 6.2 \text{ cm}}{9 \text{ cm}}$$

$$\alpha = 124^\circ$$

ANEXO 4.2: CALCULOS DE BALANCE DE CALOR

Cálculo de Q_T :

Este valor se determina tomando el tiempo que tarda la resistencia de llevar el agua de temperatura ambiente (T_{amb}) a un temperatura conocida, las resistencias utilizadas son de 1500 W de potencia.

Si: $Q_T = 1500t$; y $t = 1127\text{seg}$

$Q_T = 1500 * 1127 = 1690500 \text{ J ó } 1690.5 \text{ KJ}$ que es el calor que proporciona la resistencia en el tiempo especificado.

Cálculo de Q_1 :

Esta transferencia de calor es por conducción, la superficie del reactor consta de dos partes: una parte cilíndrica y la otra cónica; por tanto, Q_1 es igual a:

$$Q_1 = q_1 + q_2$$

Al aplicar las ecuaciones de transferencia de calor, la ecuación que representa a este calor es:

$$Q_1 = \frac{kA_1(T_1 - T_2)}{x} + \left(q_2 \int_0^x \frac{dx}{A_2} = - \int_{T_1}^{T_2} k dt \right)$$

Donde:

A_2 = es función lineal del área dado que es el área del cono.

k = es función de la temperatura, solo que en la parte correspondiente a q_1 tiene un valor puntual que es 14.9865 w/m K, para acero inoxidable 304 debido a que ya esta evaluada la ecuación de Fourier.

Las funciones para las variables A_2 (área del cono) y k son las siguientes:

$$A_2 = -0.2375x + 0.01266$$

$$k = 0.01642T + 14.1428$$

Al sustituir y evaluar las expresiones de Q_1 se obtiene que.

$$Q_1 = (19.7318 + 2.3)W = 22.03W$$

Y en función del tiempo de operación:

$$Q_1 = 22.03 * 1127 = 24828.8 \text{ J } \text{ ó } 24.83 \text{ KJ}$$

Cálculo de Q_2 :

Como es un sistema de transferencia de calor por convección en donde hay dos superficies diferentes se analizara en función de ambas perdidas:

$$Q_2 = q_1(\text{cilindro}) + q_2(\text{placa circular})$$

Para q_1 :

$$q_1 = hA_{\text{cilindro}} (T_w - T_{\text{amb}})$$

Donde h se calcula con ecuaciones y procedimiento del libro "PROCESOS DE TRANSPORTE Y OPERACIONES UNITARIAS, C.J. GEANKOPLIS" con la ecuación de la página 286 para el caso de un cilindro vertical, del cálculo efectuado

se obtiene el valor de $h = 37.7585 \frac{W}{m^2 K}$, al sustituir en la ecuación de q_1 se obtiene

el valor:

$$q_1 = 37.7585 \times (2 \times p \times 0.13 \times 0.0635) (40 - 25) = 29.3767W$$

$$q_1 = 29.3767 \times 1127 = 33.1KJ$$

Para q_2 :

$$q_2 = hA_{\text{plano circular}} (T_w - T_{\text{amb}})$$

Donde h se calcula con ecuaciones y procedimiento del libro "PROCESOS DE TRANSPORTE Y OPERACIONES UNITARIAS, C.J. GEANKOPLIS" con la ecuación de la página 286 para el caso de una placa horizontal, del cálculo efectuado se obtiene el valor de $h = 34.2052 \frac{W}{m^2 K}$, al sustituir en la ecuación de q_2 se obtiene

el valor:

$$q_1 = 34.2052 \times \left(\frac{p(0.127)^2}{4} - \frac{p(0.02)^2}{4} \right) (36 - 25) = 4.6481W$$

$$q_1 = 4.6481 \times 1127 = 5.23KJ$$

Al sustituir los valores obtenidos se tiene:

$$Q_2 = 33.1KJ + 5.23KJ = \mathbf{38.33 KJ}$$

Calculo de Q_4 :

Este calor es el que es proporcionado al fluido para elevar su temperatura de la inicial a una final ya fijada.

$$Q_4 = 7.67228kg \left(4.182 \frac{KJ}{kg - K} \right) (53 - 27) = \mathbf{834.22 KJ}$$

Calculo de Q_3 :

Este es el calor que se pierde por evaporación del agua en la coraza y debido a que no se puede cuantificar directamente toda el agua que se evapora se asume que es la diferencia de los calores y se calcula de la siguiente manera:

$$Q_3 = Q_T - Q_1 - Q_2 - Q_4 = 1690.5 - 24.83 - 38.33 - 834.22 = \mathbf{793.12 KJ}$$

ANEXO 4.3: EJEMPLO DE CÁLCULO DE CONVERSION Y RENDIMIENTO

Ejemplo de Cálculo de la Conversión:

Se hará el ejemplo para los valores de la primera prueba y de la misma manera se procede con todo el set de las pruebas.

$$V_{sb} = V_{NaOH} - \text{Blanco} = 26.4 - 25.8 = 0.6 \text{ ml}$$

$$C_a = \frac{V_{sb} * N_{NaOH}}{V_{mx}} = \frac{0.6 * 0.098}{0.0335} = 17.91 \text{ mol/L}$$

Se toma como valor constante de $C_{ao} = 23.48 \text{ mol/L}$

$$\text{Al calcular la conversión da: } \text{Conversión} = \frac{C_{ao} - C_a}{C_{ao}} = \frac{23.48 - 17.91}{23.48} = 0.2348$$

El resumen de todos los valores calculados se muestra en la tabla A 4.1:

Tabla A 4.1. Resume todos los valores calculados para etapa de esterificación.

Prueba	t residencia (hr)	V NaOH (ml)	Blanco (ml)	V NaOH SB (ml)	Concen A.G. (mol/L)
1	03:00	26.4	25.8	0.6	17.910
2	01:30	26.45	25.8	0.65	19.403
3	03:00	26.3	25.8	0.5	14.925
4	01:30	26	25.8	0.2	5.970
5	03:00	12.25	11.61	0.64	19.104
6	01:30	12.2	11.61	0.59	17.612
7	03:00	33.9	33.3	0.6	17.910
8	01:30	33.6	33.3	0.3	8.955
9	02:00	12.3	11.61	0.69	20.597
10	02:00	12.1	11.61	0.49	14.627
11	02:00	33.8	33.3	0.5	14.925
12	02:00	33.65	33.3	0.35	10.448
13	02:00	26.2	25.8	0.4	11.940
14	02:00	26.3	25.8	0.5	14.925
15	02:00	26.05	25.8	0.25	7.463

Ejemplo de Cálculo del Rendimiento:

Se hará el ejemplo para los valores de la primera prueba y de la misma manera se procede con todo el set de las pruebas.

- pesar la masa de biodiesel que queda al separarlo de la glicerina.
- Pasar el volumen de grasa que se proceso a masa con la densidad de la grasa que es aproximadamente de .889 gr/ml

Con esos valores se calcula el rendimiento de la siguiente manera:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{masa de biodiesel}}{\text{masa de aceite procesado}} = \frac{1085.4}{1333.5} = 0.8151$$

El resumen de todos los valores calculados se muestra en la tabla A 4.2:

Tabla A 4.2. Resumen de todos los valores generados a partir de los cálculos anteriores para esta etapa de transesterificación.

Prueba	t residencia (hr)	Vo Glice (ml)	Vf glice total (ml)	V mezcla (ml)	Concen Triglic Inicial (mol/L)	Concen Glice Inicial (mol/L)	Concen Glice Final (mol/L)	Concen Triglic Final (mol/L)
1	02:00	0.25	200	1575	2.0269	0.34202	1.7372	0.63168
2	01:20	0.15	240	1600	2.0269	0.20521	2.0521	0.17999
3	02:00	0.18	150	1520	2.0269	0.24625	1.3501	0.92308
4	01:20	0.3	275	1640	2.0269	0.41042	2.2940	0.14329
5	02:00	0.1	150	1540	2.0269	0.13681	1.3325	0.83116
6	01:20	0.25	168	1650	2.0269	0.34202	1.3930	0.97597
7	02:00	0.25	161	1510	2.0269	0.34202	1.4587	0.91024
8	01:20	0.2	216	1750	2.0269	0.27362	1.6886	0.61192
9	01:40	0.2	208	1650	2.0269	0.27362	1.7246	0.57591
10	01:40	0.25	178	1630	2.0269	0.34202	1.4940	0.87494
11	01:40	0.3	269	1670	2.0269	0.41042	2.2037	0.23365
12	01:40	0.35	292	1650	2.0269	0.47883	2.4211	0.08464
13	01:40	0.2	222	1550	2.0269	0.27362	1.9594	0.34107
14	01:40	0.3	241	1550	2.0269	0.41042	2.1271	0.31018
15	01:40	0.1	198	1750	2.0269	0.13681	1.5479	0.61583

ANEXO 4.4: APLICACIÓN DEL ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA DEFINIR LA OPERACIÓN DEL SISTEMA DE REACTORES DISCONTINUOS.

En esta parte de la investigación, es necesario fijar los parámetros de operación que serán los adecuados u óptimos para el funcionamiento de los reactores. Se debe tomar en cuenta, que la producción de biodiesel involucra varios factores que pueden ser determinantes para el rendimiento de biodiesel obtenido, entre los más significativos están: la cantidad de catalizador, la velocidad de agitación y la temperatura, hay muchos otros que afectan en menor escala con respecto a los anteriores mencionados.

Para investigar la óptima relación entre los parámetros se necesita de técnicas estadísticas las cuales proporcionaran la respuesta al problema planteado.

Diseños de superficies de respuestas.

La Metodología de Superficies de Respuesta (MSR o RSM, por sus sigla en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables, y el objetivo es optimizar esta respuesta.

Se puede considerar que la metodología de la superficie de respuesta se compone de dos etapas:

- a. Una etapa de primer orden**, en la que se propone un modelo matemático de primer orden; se prepara un factorial u otro diseño de primer orden, se adaptan los datos, se bosquejan los contornos de la superficie de respuesta y se determina y persigue la dirección de mayor pendiente.

b. Una etapa de segundo orden, en la cual se propone un modelo matemático de segundo orden; se prepara un compuesto central u otro diseño de segundo orden, se adaptan los datos, se bosquejan los contornos, se prepara un análisis canónico y se localiza el óptimo. (Juran, 1993)

En la práctica, generalmente nunca se obtendrá el modelo que rige la relación existente para cualquier combinación de los factores, sino que se obtendrán aproximaciones locales a tal modelo en diferentes regiones de los factores.

Cuando no se tiene conocimiento teórico de la estructura del modelo, se hace una aproximación de forma empírica con los datos obtenidos en la experimentación. Tal experimentación ha de realizarse de una forma secuencial y con una metodología que dependerá del grado de conocimiento que se tenga del problema. Este conocimiento ayudará en la selección de un modelo que se ajuste a la respuesta y en la selección del diseño a realizar para poder estimar todos los parámetros de interés.

En una primera etapa experimental, los métodos que se denominan metodología de superficie respuesta utilizan la experimentación para lograr principalmente tres objetivos:

- ü Encontrar un *modelo* capaz de explicar la relación existente entre cierta respuesta seleccionada y determinados factores en una región de interés.
- ü Localizar las *condiciones óptimas* de los factores de experimentación para la respuesta (las condiciones que hagan máxima la respuesta, por ejemplo).
- ü Realizar un estudio geométrico de la relación existente entre la respuesta y los factores en la región óptima, por medio del *análisis canónico* del modelo estimado.

El logro de tales objetivos está ligado a las características que definen la MSR. En primer, es una metodología *secuencial*: la aproximación a la región de interés se

realiza de forma iterativa utilizando diseños cada vez más complejos dependiendo de la información que se obtiene en cada etapa.

En segundo lugar, el *método* de trabajo que se utiliza es el descrito en el ciclo PDCA, que consiste esencialmente en plantear un modelo tentativo, seleccionar un diseño que permita estimar los parámetros de interés, analizar los datos y verificar si el modelo planteado es adecuado. (Prat Albert, 2000)

En la mayoría de los problemas de MSR, la forma de la relación entre la respuesta y las variables independientes se desconoce. Por ello, el primer paso en la MSR consiste en determinar una aproximación apropiada a la relación funcional real entre la respuesta y el conjunto de variables independientes. Por lo general se emplea un polinomio de orden bajo sobre alguna región de las variables independientes. Si la respuesta es descrita adecuadamente por una función lineal de las variables independientes, la función de aproximación es el modelo de primer orden.

Debe usarse un polinomio de mayor grado, por ejemplo el modelo de segundo orden cuando existe curvatura en el sistema. Los modelos de segundo orden necesitan más experimentos para ser estimados y sólo se recurre a ellos cuando existe evidencia de curvatura en el modelo y, por lo tanto, la aproximación lineal no es adecuada. Para poder detectar la curvatura, a los diseños de 2^{k-p} se les añaden puntos centrales, los cuales permitirán realizar un test de curvatura.

Aquellas regiones de experimentación en las que la superficie no presenta evidencia de curvatura son interpretadas como regiones lejanas a la zona óptima y, una vez más, existe una estrategia consistente en acercarse lo más rápidamente a esta zona a lo largo de la dirección de máximo cambio de la respuesta. Por último, una vez se detecta la cercanía de la región óptima, se pasa a la utilización de estrategias de segundo orden. Una de ellas consiste en la selección de un diseño de segundo orden apropiado que permita una buena estimación de un modelo cuadrático.

Una vez obtenida una aproximación cuadrática que se ajuste a la superficie, es conveniente realizar un análisis canónico del modelo resultante para interpretar de manera sencilla la geometría de la superficie estimada en la región de experimentación y obtener información que pueda ser útil para sugerir posibles explicaciones teóricas del problema. (Juran, 1993)

En la Figura A 4.1 se pueden observar todas las fases principales por la cuales se deben de pasar para llevar a cabo un buen planteamiento y análisis de superficies de respuesta.

Estrategia de Primer Orden. (Juran, 1993)

- **Definir el objetivo de la investigación:**

Es de la máxima importancia definir claramente el objetivo del estudio que se va a realizar. Es sorprendente como, en la práctica y con frecuencia, esta etapa es ignorada o no se le da la atención que merece, y cómo conduce a posteriores dificultades.

- **Seleccionar factores e intervalos:**

La siguiente etapa es seleccionar los factores a estudiar junto con los intervalos en que han de ser estudiados. Es necesario, para entender los aspectos técnicos de la situación experimental, que eso se haga inteligentemente. También debe elegirse la escala concreta en que cada factor se estudiará.

- **Realizar el diseño y reunir los datos:**

Se prepara el diseño factorial 2^k , y se determina aleatoriamente el orden de los ensayos, se realizan los experimentos y se obtienen los resultados.

- **Decidir el modelo de primer orden y controlar su adecuación:**

El análisis de estos resultados puede conducir a uno de dos caminos equivalentes. Los efectos e interacciones del diseño factorial pueden calcularse con sus correspondientes intervalos de confianza del 95 por 100.

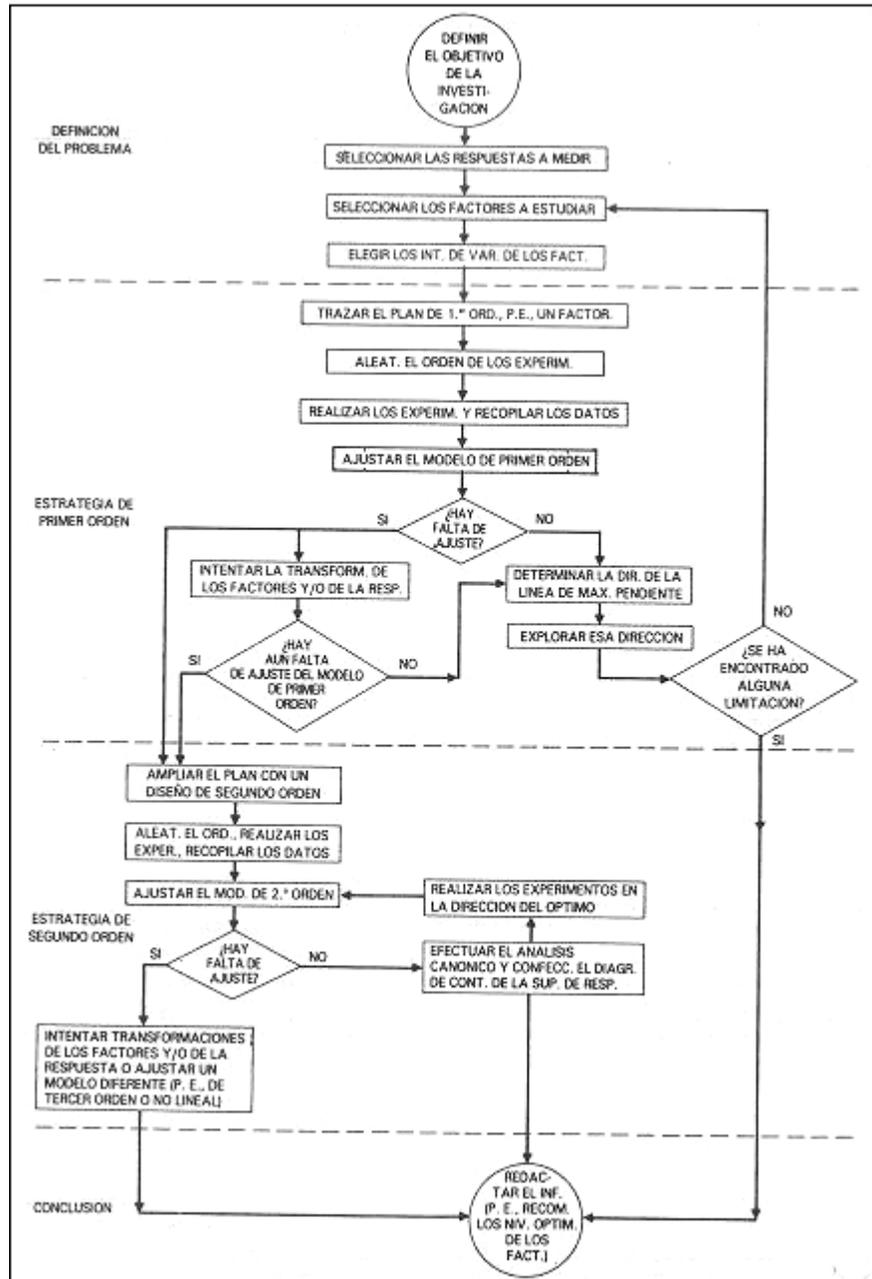


Figura A 4.1. Esquema de las principales fases de la metodología de respuesta. (Prat Albert, 2000).

En la figura A 4.2, se esquematiza los diferentes pasos a seguir para una estrategia de primer orden.

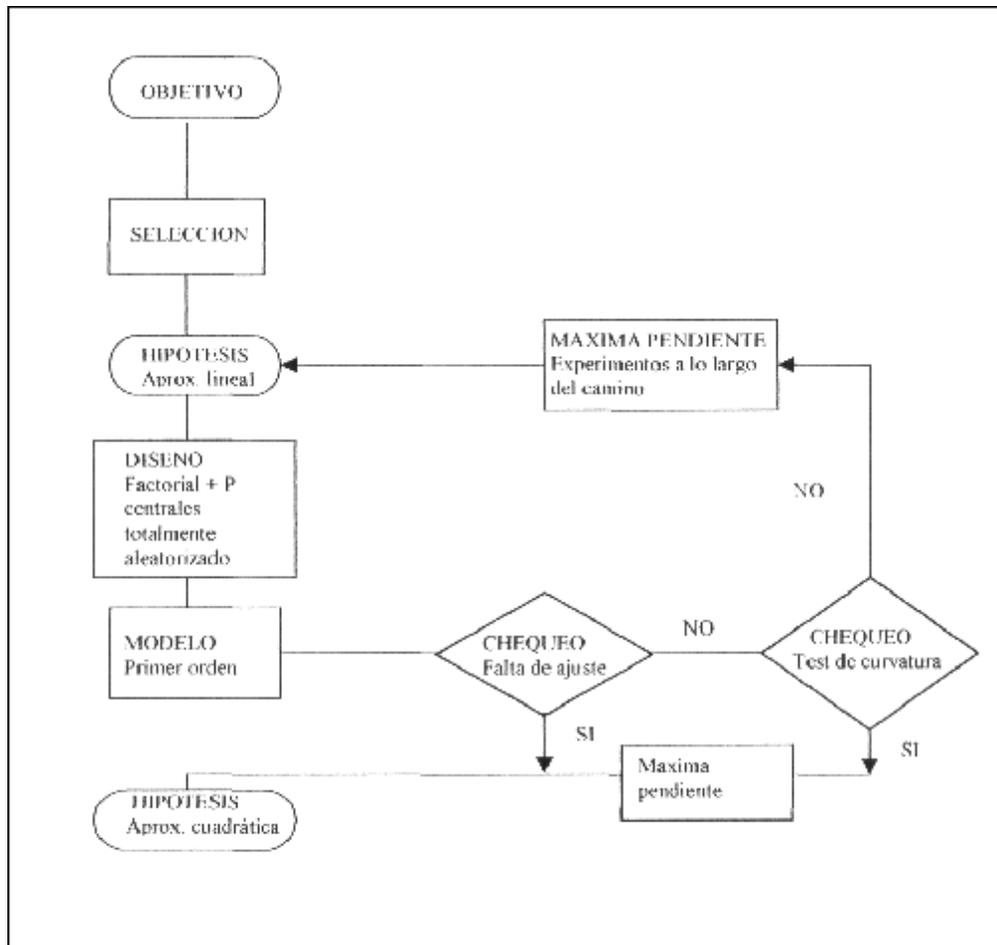


Figura A 4.2. Esquema de Estrategia de Primer Orden. (Prat Albert, 2000).

ANEXO 5.1: EJEMPLO DE CALCULO DE LA DENSIDAD DE LOS METIL ESTERES DE GRASA DE POLLO Y ACEITE USADO, REALIZADO EN PLANTA PILOTO.

Para la cuantificación experimental de la densidad de las muestras, se realizó de manera indirecta, es decir, con relación de propiedades, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Donde:

m = masa en gramos; v = volumen en ml.

Así pues, como ejemplo se tiene:

La densidad del metil ester de grasa de pollo (muestra 1), a T = 30°C.

Para un Vcte = 100 ml, peso del Tubo Nessler = 58.8 gr, Peso total = 146.2 gr.

Entonces:

Por diferencia de peso se encuentra el peso de la grasa de pollo como sigue:

$$m = 146.2 - 58.8 = 87.4 \text{ gr}$$

Por consiguiente la densidad de la muestra de grasa de pollo es:

$$\rho = \frac{87.4 \text{ gr}}{100 \text{ ml}} = 0.874 \text{ gr/ml}$$

De la misma manera se procede con las demás muestras, y al final se saca un promedio de ellas.

ANEXO 5.2: EJEMPLO DE CÁLCULO DE LA VISCOSIDAD DEL METIL ESTER DE GRASA DE POLLO, MEDIDO EN EL LABORATORIO DE LA PLANTAL PILOTO EIQ.

Se tiene que:

$$\mu_2 = \frac{\mu_1 \rho_2 \varphi_2}{\rho_1 \varphi_1}$$

Donde:

μ_1 y μ_2 = Viscosidad en centipoise, del líquido de referencia (agua destilada) y la del biodiesel, respectivamente.

ρ_1 y ρ_2 = Densidad en *gr / ml* del líquido de referencia (agua destilada) y la del biodiesel, respectivamente.

φ_1 y φ_2 = Tiempo en segundos, que tarda en abandonar las marcas de aforo del viscosímetro de Ostwald respectivamente.

Son necesarios los siguientes valores:

Densidad a 40°C del líquido referencia (agua destilada) = 0.993687 gr / ml; valor obtenido teóricamente.

Viscosidad a 40°C del líquido referencia (agua destilada) = 0.6622 cp; valor obtenido teóricamente.

Densidad del líquido problema a 40°C:

Metil ester de grasa de pollo = 0.7036 gr / ml; obtenido en laboratorio.

Tiempo promedio de Metil Ester en segundos = 238.05 seg.

Tiempo promedio de líquido referencia en segundos = 19.87 seg.

Por lo que:

$$\mu_2 = \frac{\mu_1 \rho_2 \varphi_2}{\rho_1 \varphi_1} = \frac{0.622 \times 0.7036 \times 238.05}{0.993687 \times 19.87} = 5.615 \text{ cP}$$

Para encontrar la viscosidad cinemática solamente debe dividirse entre la densidad dando como resultado:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{5.615}{0.993687} = 5.651 \text{ mm}^2/\text{s}$$

ANEXO 5.3: NORMA ASTM PARA BIODIESEL



Designation: D 6751 – 02a

An American National Standard

Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels¹

This standard is issued under the fixed designation D 6751; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This specification covers low sulfur biodiesel (B100) for use as a blend component with diesel fuel oils defined by Specification D 975 Grades 1-D, 2-D, and low sulfur 1-D and 2-D.

1.2 Biodiesel may be blended with fuel oils whose sulfur or aromatic levels are outside Specification D 975 Grades 1-D, 2-D, and low sulfur 1-D and 2-D, provided the finished mixture meets pertinent national and local specifications and requirements for these properties.

1.3 This specification, unless otherwise provided by agreement between the purchaser and the supplier, prescribes the required properties of biodiesel fuel at the time and place of delivery.

1.4 Nothing in this specification shall preclude observance of federal, state, or local regulations which may be more restrictive.

NOTE 1—The generation and dissipation of static electricity can create problems in the handling of distillate fuel oils with which biodiesel may be blended. For more information on the subject, see Guide D 4865.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

- D 93 Test Methods for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester²
- D 130 Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tamish Test²
- D 189 Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products²
- D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)²
- D 524 Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products²
- D 613 Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil³
- D 664 Test Method for Acid Number of Petroleum Products

by Potentiometric Titration²

- D 874 Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives²
- D 974 Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration²
- D 975 Specification for Diesel Fuel Oils²
- D 976 Test Methods for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels²
- D 1160 Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure²
- D 1266 Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)²
- D 1796 Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)²
- D 2274 Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)²
- D 2500 Test Method for Cloud Point of Petroleum Products²
- D 2622 Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry²
- D 2709 Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge²
- D 2880 Specification for Gas Turbine Fuel Oils²
- D 3117 Test Method for Wax Appearance Point of Distillate Fuels²
- D 3120 Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry²
- D 3242 Test Method for Acidity in Aviation Turbine Fuel⁴
- D 3828 Test Method for Flash Point by Small Scale Closed Tester⁴
- D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products⁴
- D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products⁴
- D 4294 Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry⁴
- D 4530 Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method)⁴
- D 4737 Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation⁴

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.E0 on Burner, Diesel, Non-Aviation Gas Turbine and Marine Fuels.

Current edition approved Nov. 10, 2002. Published February 2003. Originally approved in 1999 as PS 121-99. Last previous edition approved in 2002 as D 6751-02.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.01.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.05.

⁴ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.02.

- D 4865 Guide for Generation and Dissipation of Static Electricity in Petroleum Fuel Systems⁴
- D 4951 Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry⁴
- D 5453 Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence⁵
- D 6217 Test Method for Particulate Contamination in Middle Distillate Fuels by Laboratory Filtration⁵
- D 6450 Test Method for Flash Point by Continuously Closed Cup (CCCFP) Tester⁶
- D 6469 Guide for Microbial Contamination in Fuels and Fuel Systems⁶
- D 6584 Test Method for Determination of Free and Total Glycerine in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography⁶

2.2 *Government Standard:*

- 40 CFR Part 79 Registration of Fuels and Fuel Additives Section 211(b) Clean Air Act⁷

3. Terminology

3.1 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.1.1 *biodiesel, n*—a fuel comprised of mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats, designated B100.

3.1.1.1 *Discussion—Biodiesel*, as defined above, is registered with the U.S. EPA as a fuel and a fuel additive under Section 211(b) of the Clean Air Act. There is, however, other usage of the term biodiesel in the marketplace. Due to its EPA registration and the widespread commercial use of the term biodiesel in the U.S. marketplace, the term biodiesel will be maintained for this specification.

3.1.1.2 *Discussion—Biodiesel* is typically produced by a reaction of a vegetable oil or animal fat with an alcohol such as methanol or ethanol in the presence of a catalyst to yield mono-alkyl esters and glycerin, which is removed. The finished biodiesel derives approximately 10 % of its mass from the reacted alcohol. The alcohol used in the reaction may or may not come from renewable resources.

3.1.2 *biodiesel blend, BXX, n*—a blend of biodiesel fuel with petroleum-based diesel fuel.

3.1.2.1 *Discussion—*In the abbreviation BXX, the XX represents the volume percentage of biodiesel fuel in the blend.

3.1.3 *biodiesel fuel, n*—synonym for *biodiesel*.

3.1.4 *diesel fuel, n*—a light or middle petroleum distillate fuel.

3.1.5 *free glycerin, n*—a measure of the amount of glycerin remaining in the fuel.

3.1.6 *total glycerin, n*—the sum of the free glycerin and the glycerin portion of any unreacted or partially reacted oil or fat.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.03.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.04.

⁷ Available from Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington, DC 20402.

4. Requirements

4.1 The biodiesel specified shall be mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils and animal fats.

4.2 Unless otherwise specified, samples for analysis shall be taken by the procedure described in Practices D 4057 or D 4177.

4.3 The biodiesel specified shall conform to the detailed requirements shown in Table 1.

NOTE 2—A considerable amount of experience exists in the U.S. with a 20 % blend of biodiesel, primarily produced from soybean oil, with 80 % diesel fuel (B20). Experience with biodiesel produced from animal fat and other oils is similar. Although biodiesel (B100) can be used, blends of over 20 % biodiesel with diesel fuel (B20) should be evaluated on a case by case basis until further experience is available.

NOTE 3—The user should consult the equipment manufacturer or owner’s manual regarding the suitability of using biodiesel or biodiesel blends in a particular engine or application.

5. Test Methods

5.1 The requirements enumerated in this specification shall be determined in accordance with the following methods.

5.1.1 *Flash Point*—Test Methods D 93, except where other methods are prescribed by law. Test Methods D 3828 or D 6450 can also be used. The precision and bias of Test Methods D 3828 and D 6450 with biodiesel is not known and is currently under investigation. Test Method D 93 shall be the referee method.

5.1.2 *Water and Sediment*—Test Method D 2709. Test Method D 1796 may also be used. Test Method D 2709 shall be the referee method. The precision and bias of these test methods with biodiesel is not known and is currently under investigation.

5.1.3 *Viscosity*—Test Method D 445.

5.1.4 *Sulfated Ash*—Test Method D 874.

TABLE 1 Detailed Requirements for Biodiesel (B100)^A

Property	Test Method ^B	Limits	Units
Flash point (closed cup)	D 93	130.0 min	°C
Water and sediment	D 2709	0.050 max	% volume
Kinematic viscosity, 40°C	D 445	1.9–6.0 ^C	mm ² /s
Sulfated ash	D 874	0.020 max	% mass
Sulfur ^D	D 5453	0.05 max	% mass
Copper strip corrosion	D 130	No. 3 max	
Cetane number	D 613	47 min	
Cloud point	D 2500	Report ^E	°C
Carbon residue ^F	D 4530	0.050 max	% mass
Acid number	D 664	0.80 max	mg KOH/g
Free glycerin	D 6584	0.020	% mass
Total glycerin	D 6584	0.240	% mass
Phosphorus content	D 4951	0.001 max	% mass
Distillation temperature, Atmospheric equivalent temperature, 90 % recovered	D 1160	360 max	°C

^A To meet special operating conditions, modifications of individual limiting requirements may be agreed upon between purchaser, seller, and manufacturer.

^B The test methods indicated are the approved referee methods. Other acceptable methods are indicated in 5.1.

^C See X1.3.1. The 6.0 mm²/s upper viscosity limit is higher than petrodiesel and should be taken into consideration when blending.

^D Other sulfur limits can apply in selected areas in the United States and in other countries.

^E The cloud point of biodiesel is generally higher than petrodiesel and should be taken into consideration when blending.

^F Carbon residue shall be run on the 100 % sample (see 5.1.10).

5.1.5 *Sulfur*—Test Method D 5453. Other test methods may also be suitable for determining up to 0.05 % sulfur in biodiesel fuels such as Test Methods D 1266, D 2622, D 3120 and D 4294 but may provide falsely high results (see X1.5) although their precision and bias with biodiesel is unknown. Test Method D 5453 shall be the referee test method.

5.1.6 *Corrosion*—Test Method D 130, 3 h test at 50°C.

5.1.7 *Cetane Number*—Test Method D 613.

5.1.8 *Cloud Point*—Test Method D 2500. Test Method D 3117 may also be used because the two are closely related. Test Method D 2500 shall be the referee test method. The precision and bias of these test methods for biodiesel is not known and is currently under investigation.

5.1.9 *Acid Number*—Test Method D 664. Test Methods D 3242 or D 974 may also be used. Test Method D 664 shall be the referee test method.

5.1.10 *Carbon Residue*—Test Method D 4530. A 100 % sample shall replace the 10 % residual, with percent residue in the original sample reported using the 10 % residual calculation (see X1.9.1). Test Methods D 189 or D 524 may also be used. Test Method D 4530 shall be the referee method.

5.1.11 *Total Glycerin*—Test Method D 6584.

5.1.12 *Free Glycerin*—Test Method D 6584.

5.1.13 *Phosphorus Content*—Test Method D 4951.

5.1.14 *Distillation Temperature, Reduced Pressure*—Test Method D 1160.

6. Workmanship

6.1 The biodiesel fuel shall be visually free of undissolved water, sediment, and suspended matter.

7. Keywords

7.1 alternative fuel; biodiesel fuel; diesel fuel oil; fuel oil; renewable resource; specification

ANEXO 5.4: DETERMINACIÓN DE PODER CALORÍFICO DE LOS METIL ESTERES DE GRASA DE POLLO.

Esta propiedad es de importancia en los combustibles, puesto que determina la cantidad de energía generada por cada gramo de combustible utilizado; y al comparar el poder calorífico del biodiesel con el poder calorífico del combustible fósil (diesel), se da por acertado que se evaluará, si el biodiesel de grasa de pollo posee propiedades comparables con el diesel fósil.

La cuantificación de esta propiedad fue realizada en el laboratorio de la planta piloto de la escuela de Ingeniería Química.

a. MATERIAL Y EQUIPO:

Bomba calorimétrica completa con un sistema de ignición

Bureta de 25 ml

2 beakers de 50 ml

Soporte universal

Pinza para bureta

Tanque de oxígeno con regulador de presión

Frasco lavador

REACTIVOS:

Solución 0.0709N de carbonato de sodio (para hacer la corrección del ácido formado en la combustión).

Anaranjado de metilo

0.5gr de muestra de biodiesel

Agua Destilada

b. PROCEDIMIENTO:

NOTA IMPORTANTE:

La operación de la bomba tiene que hacerse con precaución debido al peligro de descarga eléctrica del sistema de ignición o explosión por la alta presión que tiene.

Es importante:

1. Limpiar la bomba con cuidado para no dañar las gomas selladoras.
2. Desconectar el sistema por completo al momento de montar y desmontar la bomba.
3. No usar una presión mayor de 2533 KPa (25 atm). En el laboratorio se recomienda una presión de solo 20 atm.
4. No hacer ignición si la bomba burbujea después de haberla sumergido en el agua.
5. Seguir todas las instrucciones del técnico experto.

1. ENSAMBLAJE DE LA BOMBA Y LOS PERIFÉRICOS:

- a. Añada 2 litros de agua destilada al calorímetro.
- b. Corte 10 cm. del fusible Parr 45C10 provisto para el sistema de ignición.
- c. Coloque la muestra a analizar en el "porta muestras" de la bomba, con un peso entre 0.25 y 1 g.
- d. Conecte el alambre entre los dos conectores del sistema de ignición asegurando que hagan buen contacto y que apenas toquen la sustancia, evitando que toquen la cápsula porta muestra.
- e. Si va a hacer la corrección por ácido nítrico, añada 1 ml de agua destilada a la bomba.
- f. Ensamble la bomba con cuidado de no perder ni humedecer la sustancia.

- g. Verifique que las válvulas de seguridad estén cerradas y llene con oxígeno a una presión entre 30 y 40 atm. Su instructor o el técnico le indicarán el procedimiento.
- h. Sumerja la bomba en el agua del calorímetro y asegure de que no hay escape de gas. Conecte el sistema de ignición.
- i. Coloque el termómetro, cierre el calorímetro y conecte el agitador.

2. COMBUSTIÓN DE LA MUESTRA:

- a. Ajuste la temperatura del agua dentro del calorímetro dejando que la temperatura se estabilice por si misma agitando durante unos 5 minutos.
- b. Luego tome lecturas de Temperatura Vs. tiempo cada minuto por los próximos 5 minutos.
- c. Haga ignición manteniendo presionado el botón por 10 segundos y cerciórese que la luz indicadora del circuito encienda.
- d. Tome lecturas T Vs. t cada minuto observado que la temperatura suba a un valor máximo, registre las lecturas hasta que 5 valores continuos de temperatura permanezcan constantes (aprox. 15 min.). Si no observa ningún aumento en la temperatura hay algún problema con el sistema de ignición o con el montaje de la bomba.
- e. Al finalizar el experimento asegúrese de haber registrado todos los datos.

3. DESMANTELAMIENTO DE LA BOMBA:

- a. Desconecte todas las conexiones eléctricas.
- b. Desmonte las partes externas del calorímetro y abra la válvula de presión de la bomba de tal forma que el oxígeno se escape lentamente.
- c. Asegúrese que la combustión fue completa y que no queden residuos del compuesto que está analizando. Si está haciendo la corrección por ácido nítrico, lave cuidadosamente con agua destilada todos los accesorios que

retire de la bomba, así como la parte interior de esta. Recolecte todos los pedazos de alambre que no se quemaron.

- d. Para la corrección por HNO₃, titule la solución acuosa que colectó de la bomba con la solución básica provista, añada una o dos gotas de anaranjado de metilo como indicador. Mida el alambre que no se quemó.
- e. Descarte el agua del calorímetro. Lave y seque todas las partes del calorímetro cuidadosamente.

Las variables a determinar son las siguientes:

1. Datos a Determinar Para la Bomba Calorimétrica Parr 1341

A partir de modificaciones realizadas para la bomba calorimétrica marca Parr modelo 1341 los datos que deben estar disponibles para completar la prueba son los siguientes:

a = tiempo de ignición.

b = tiempo (cerca a 0.1 min.) cuando la temperatura alcanza el 60% del incremento total

c = tiempo en comenzar el período (después del incremento de temperatura) en el cual la razón de temperatura pasa a ser constante.

t_a = temperatura al tiempo de ignición, corregido para la escala de error del termómetro.

t_c = temperatura al tiempo c , corregido para la escala de error del termómetro.

r_1 = velocidad (unidades de temperatura por minuto) a la cual la temperatura estuvo incrementando durante el período de 5 minutos antes de la ignición.

r_2 = velocidad (unidades de temperatura por minuto) a la cual la temperatura estuvo incrementando durante el período de 5 minutos después del tiempo c , r_2 es negativo y la cantidad $-r_2(c-b)$ se convierte en positiva y debe ser sumada cuando calcule la corrección para el incremento de temperatura.

c_1 = mililitros de solución estándar del álcali usado en la titulación ácida.

c_2 = porcentaje de azufre en la muestra.

c_3 = centímetros de alambre fusible consumido en la ignición.

W = energía equivalente de el calorímetro, determinada bajo estandarización.

m = masa de muestra en gramos.

Los valores a, b y c se obtienen a partir del gráfico de temperatura contra tiempo.

2. Incremento de Temperatura

Calcule la corrección del incremento neto de temperatura para corregir los efectos de la no-adiabaticidad del instrumento, utilizando la siguiente ecuación de Dickinson:

$$t = t_e - t_a - r_1(b - a) - r_2(c - b)$$

3. Correcciones Termoquímicas

Estos valores deben ser calculados para cada prueba.

e_1 = corrección en calorías para el calor de formación del ácido nítrico (NH_3), su valor es igual a c_1 si en la titulación fue usado un álcali 0.0709N.

e_2 = corrección en calorías para el calor de formación del ácido sulfúrico (H_2SO_4), su valor es igual a $13.7 \cdot c_2 \cdot m$.

e_3 = corrección en calorías para el calor de combustión del fusible, su valor es igual a $2.3 \cdot c_3$ cuando se usa el fusible de níquel-cromo Parr 45C10 y es igual a $2.7 \cdot c_3$ cuando se usa el fusible de hierro calibrado No 34 B. & S.

4. Calor Total de Combustión

El calor total de combustión en calorías por gramo queda expresado de la siguiente manera:

$$H_g = \frac{t \times W - e_1 - e_2 - e_3}{m}$$

EJEMPLO REALIZADO A ACEITE USADO PARA LA PRUEBA # 1:

$$a = 9.6 \text{ min}$$

$$b = 11.8 \text{ min}$$

$$\Delta T = (T_f - T_o) \times 0.6 = (27.18 - 24.6) \times 0.6 = 1.548^\circ\text{C}$$

Si $T_{60\%} = T_o + \Delta T$; por tanto temperatura al 60% del incremento = 26.148 °C

Ubicando en el Gráfico A 5.1, este valor de temperatura resulta un valor de $b = 11.8$ min.

$$c = 17 \text{ min}$$

$$t_a = 24.6 + .004 = 24.604^\circ\text{C}$$

$$t_c = 27.18 + 0.004 = 27.184^\circ\text{C}$$

$$r_1 = \frac{(24.6 - 24.58)}{5} = 0.004^\circ\text{C}/\text{min}$$

$$r_2 = \frac{(27.16 - 27.18)}{5} = -0.004^\circ\text{C}/\text{min}$$

$$c_1 = 0.5 \text{ ml}; \text{ por tanto } e_1 = 0.5 \text{ cal}$$

$$c_2 = 0 \text{ ml}; \text{ por tanto } e_2 = 0 \text{ cal}$$

Puesto que se ha considerado un valor mínimo de contenido de azufre en la muestra igual a 0.05% (lo expresado en la norma ASTM D-6751) por lo que se considera para esta prueba el calor de formación del ácido sulfúrico (H₂SO₄) despreciable.

$$c_3 = 7.5 \text{ cm}; \text{ por tanto } e_3 = 7.5 \times 2.3 = 17.25 \text{ cal}$$

$$w = 2426 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}$$

$$m = 0.6118 \text{ gr}$$

Se sustituyen los valores conocidos en la ecuación de t de la siguiente manera:

$$t = 27.184 - 24.604 - 0.004(11.8 - 9.6) + 0.004(17 - 11.8) = 2.592 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Luego se sustituye en la ecuación para el poder calorífico:

$$H_g = \frac{2.592 \times 2426 - 0.5 - 0 - 17.25}{0.6118}$$

$$H_g = 10249.2 \text{ cal}/\text{gr} = 18448.5 \text{ btu}/\text{lb}$$

De la misma manera se prosigue para la prueba #2.

Las graficas A 5.1 y A 5.2 muestran el comportamiento de la temperatura con respecto al tiempo para cada una de las pruebas.

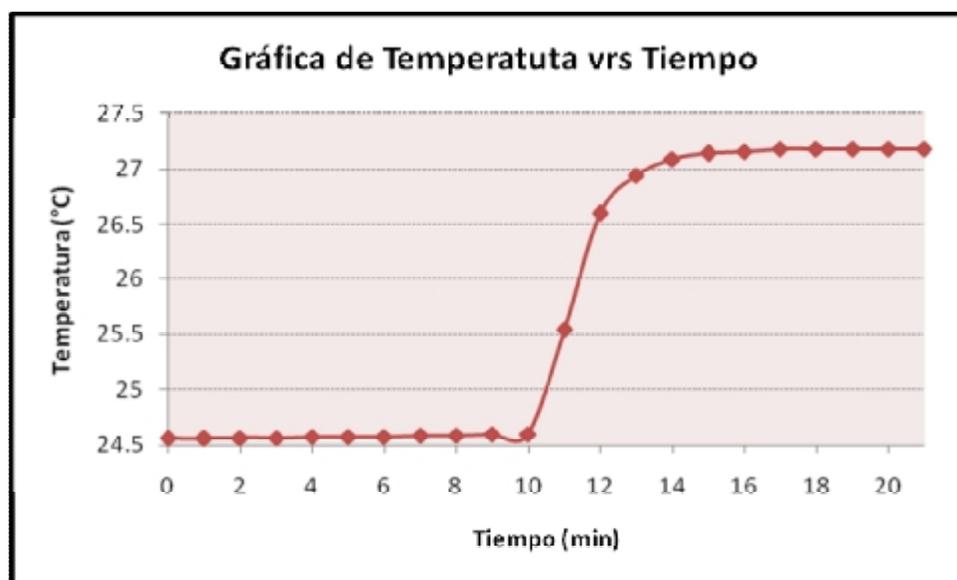


Gráfico A 5.1. Variación de la temperatura para la prueba # 1.

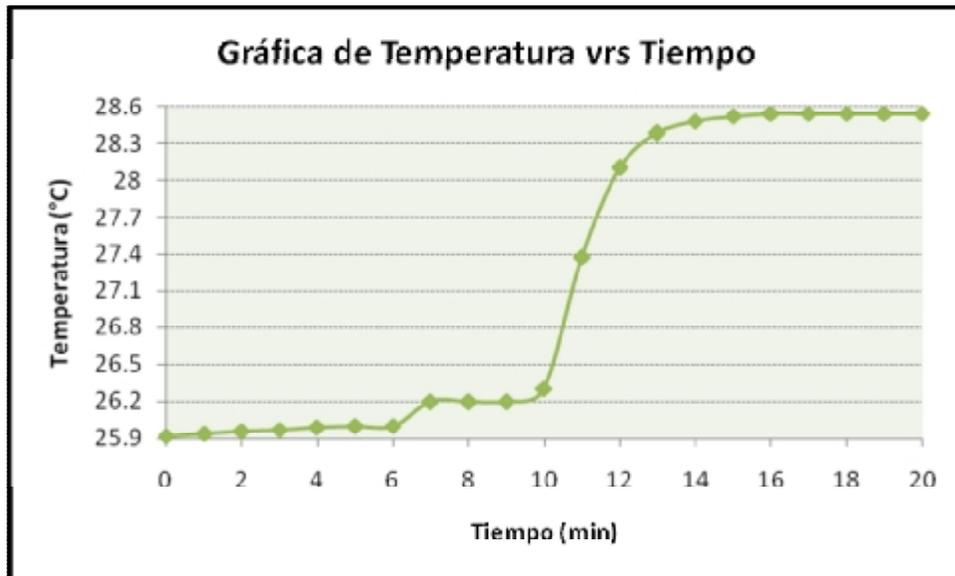


Gráfico A 5.2. Variación de la temperatura para la prueba # 2.

ANEXO 5.5: GUIAS DE LABORATORIO PARA USO DEL REACTOR EN INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS.

“Obtención de Datos Cinéticos para Analizar Velocidades de Reacción”

Objetivos:

- Determinar la velocidad de Reacción para las reacciones de transesterificación y esterificación para la producción de biodiesel.
- Aprender a ocupar el sistema de reactores.

Procedimiento:

ü Medir la concentración inicial de los ácidos grasos y triglicéridos en la muestra a procesar y en función del valor obtenido de ácidos libres, decidir si se hacen las dos etapas.

ETAPA 1:

1. Medir el volumen de aceite y grasa que se va a procesar (preferiblemente en litros).
2. Calentar el aceite hasta la temperatura trabajo, ésta se fija moviendo la perilla del controlador de temperatura del sistema eléctrico del reactor, además de debe regular la velocidad de mezclado deseada.
3. Agregar 80 mL de metanol por cada litro de aceite/grasas (8% en volumen). Agregar el metanol al aceite caliente, y tomar el valor de la densidad de la mezcla.
4. Por cada litro de aceite añadir 1 mL de ácido sulfúrico con una concentración del 95%.
5. Seguir mezclando a temperatura constante para un tiempo de residencia de reactor dado en la tabla A 5.1. Tomar muestras del aceite cada 30 minutos hasta que se cumpla el tiempo de residencia y determinar la cantidad de los ácidos grasos presentes.

6. Mientras tanto preparar el metóxido de sodio: medir 120 mL de metanol por cada litro de aceite/grasas (12% en volumen) y 3.0 gramos de NaOH por cada litro de aceite/grasas. Agrega el NaOH en el metanol y mezclar hasta que se disuelva completamente (comenzar a hacer esta mezcla por lo menos media hora antes de usar).
7. Al terminar el tiempo de residencia tomar una muestra de 15 mL de la mezcla y ponerla en tubo graduado para centrifugar a 3/8 de rpm durante 2 minutos para medir la concentración inicial de glicerina, con el sobrante de la muestra medir la concentración inicial de triglicéridos en la muestra.

ETAPA 2:

1. Calentar a temperatura de trabajo el otro reactor con su velocidad de trabajo y al alcanzar esta temperatura añadir la mitad del metóxido en la mezcla, agitar durante cinco minutos y comenzar a realizar el análisis de triglicéridos cada 10 minutos hasta lograr un valor constante.
2. Añadir el resto del metóxido de sodio, al final de la operación sacarlo del equipo y dejarlo reposar durante 1 hora por lo menos.
3. Realizar las mediciones durante todo el intervalo de tiempo hasta que se cumpla el tiempo de residencia del reactor según la tabla A 5.2.

Medición de concentración de ácido grasos

Soluciones a ocupar:

- Alcohol Etílico 95%
- Fenolftaleína
- Hidróxido de Sodio 0.1N

1. Pesar una muestra de 28.2 gr en erlenmeyers de 250 ml, la muestra debe ser líquida antes de pesarla.
2. Agregar 50 ml de alcohol etílico 95% mezclar y luego calentar en hot plate por unos minutos, luego agregar 2 ml de Fenolftaleína.
3. Titular con NaOH 0.1N hasta el primer rosado que permanezca por 30 segundos.

$$\% \text{Acidos Grasos Libres} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times 28.2}{\text{Peso de Muestra}}$$

Determinación de triglicéridos por medición de %T

Disponer de tubos de ensayo rotulados como blanco, estándar y muestra. La muestra se refiere al biodiesel a valorar.

A cada tubo agregar 2 ml de reactivo y al de la muestra agregar 20 micras de muestras y al de estándar 20 micras de estándar.

Temperatura de análisis 37 °C por 5 minutos o ambiente por 10 minutos.

Leer A una longitud de onda de 505-520nm

Cálculos:

$$C_{ao} = \frac{-\log(T)}{-\log(T_{std})} \times 200 \times 0.01143$$

Tabla A 5.1. Tiempo de residencia en función de la temperatura etapa 1.

Temperatura (°C)	Tiempo Residencia (hr)
40	3:00:00
45	2:00:00
50	1:30:00

Tabla A 5.2. Tiempo de residencia en función de la temperatura etapa 2.

Temperatura (°C)	Tiempo Residencia (hr)
45	2:00:00
50	1:40:00
55	1:20:00

“Determinación del Rendimiento de la Reacción de Producción de Biodiesel”

Objetivos:

- ü Que el estudiante aprenda a determinar el rendimiento de la reacción de producción de biodiesel.
- ü Que el estudiante aprenda a ocupar el sistema de reactores, para la producción de biodiesel.

Procedimiento:

- ü Medir la concentración inicial de los ácidos grasos y triglicéridos en la muestra a procesar y en función del valor obtenido de ácidos libres, decidir si se hacen las dos etapas.

ETAPA 1:

1. Medir el volumen de aceite y grasas que se va a procesar (preferiblemente en litros).
2. Calentar el aceite hasta la temperatura trabajo, ésta se fija moviendo la perilla del controlador de temperatura del sistema eléctrico del reactor, además de debe regular la velocidad de mezclado deseada.
3. Agregar la cantidad de metanol que se haya fijado probar. Agregar el metanol al aceite caliente.
4. Agregar la cantidad de ácido sulfúrico con una concentración del 95% que se desee probar.
5. Seguir mezclando a temperatura constante para un tiempo de residencia de reactor dado en la tabla A 5.3. Tomar la muestra del aceite hasta que se cumpla el tiempo de residencia y determinar la cantidad de los ácidos grasos presentes.
6. Mientras tanto preparar el metóxido de sodio: (comenzar a hacer esta mezcla por lo menos media hora antes de usar).
7. Al terminar el tiempo de residencia y de la muestra tomada poner 10 ml y ponerla en tubo graduado para centrifugar a 3/8 de rpm durante 2 minutos para

medir la concentración inicial de glicerina, con el sobrante de la muestra medir la concentración inicial de triglicéridos en la muestra.

ETAPA 2:

1. Calentar a temperatura de trabajo el otro reactor con su velocidad de trabajo y a esta temperatura verter la mitad del metóxido en la mezcla agita durante cinco minutos.
2. Añadir el resto del metóxido de sodio, al final de la operación sacarlo del equipo y dejarlo reposar durante 1 hora por lo menos.
3. Realizar la medición hasta que se cumpla el tiempo de residencia del reactor según la tabla A 5.4 y haya reposado el reactor, y medir la glicerina total formada y la masa de biodiesel producido.

Medición de concentración de ácido grasos

Soluciones a ocupar:

- Alcohol Etílico 95%
 - Fenolftaleína
 - Hidróxido de Sodio 0.1N
1. Pesar una muestra de 28.2 gr en erlenmeyers de 250 ml, la muestra debe ser líquida antes de pesarla.
 2. Agregar 50 ml de alcohol etílico 95% mezclar y luego calentar en hot plate por unos minutos, luego agregar 2 ml de Fenolftaleína.
 3. Titular con NaOH 0.1N hasta el primer rosado que permanezca por 30 segundos.

$$\% \text{Acidos Grasos Libres} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times 28.2}{\text{Peso de Muestra}}$$

Tabla A 5.3. Tiempo de residencia en función de la temperatura etapa 1.

Temperatura (°C)	Tiempo Residencia (hr)
40	3:00:00
45	2:00:00
50	1:30:00

Tabla A 5.4. Tiempo de residencia en función de la temperatura etapa 2.

Temperatura (°C)	Tiempo Residencia (hr)
45	2:00:00
50	1:40:00
55	1:20:00

Para Etapa1:

$$\text{Conversión} = \frac{\text{ácidos grasos iniciales} - \text{ácidos grasos finales}}{\text{ácidos grasos iniciales}}$$

Para Etapa2:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{masa de biodiesel producido}}{\text{masa de aceite procesado}}$$

ANEXO 5.6: MARCHA DE EXPERIMENTACION

“Determinación de la Ecuación Cinética en Producción de Biodiesel a partir de Grasa de Pollo”

a. Reactivos



- Materia Prima: Grasa de Pollo



- Acido Sulfurico al 95 %
- Solucion de NaOH 0.1 N
- Metanol
- Alcohol Etilico
- Fenolftaleína



- Kit Enzimático para la medición de Triglicéridos Líquidos Totales

b. Material y Equipo.



- Hot Plate



- Balanza analítica y granataria
- 1 bureta de 50 ml con soporte
- 1 probeta de 100 ml
- 1 pipeta de 1 ml
- 1 pera
- 1 beaker de 2000 ml
- 3 erlenmeyer de 250 ml
- 2 beaker de 100 ml
- 1 agitador de vidrio y magnético



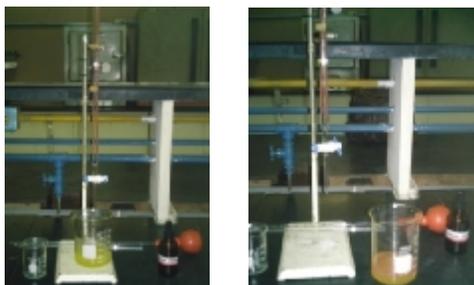
- Centrifugadora

- 10 tubos graduados de centrifuga

- Juego de cucharas de plástico
- 1 vidrio reloj
- 1 Espátula

c. Procedimiento.

ETAPA 1. Esterificación.



1. Tomar una muestra de 28.2 gr de la grasa de pollo que se va a procesar y medir la concentración inicial de los ácidos grasos según el procedimiento que describe la Norma ASTM D-5555.



2. Medir el volumen (preferiblemente en litros) y la masa de aceite y grasas que se va a procesar. Determinar la densidad de la materia prima.



3. Calentar el aceite hasta la temperatura de operación de la primera etapa; asegurarse de que las grasas sólidas se fundan y se mezclen con el aceite.

4. Agregar 80 ml de metanol por cada litro de aceite/grasas (8% en volumen). Agregar el metanol al aceite, calentar y mezclar uniformemente.
5. Agitar durante cinco minutos, se formará una emulsión.
6. Por cada litro de aceite añadir 1 ml de ácido sulfúrico con una concentración del 95%.



7. Mezclar despacio y con cuidado, sin salpicar y manteniendo la temperatura a 35°C durante una hora y luego dejar de calentar, pero no de agitar durante una hora más.

8. Tomar muestra de la mezcla cada 30 minutos y realizar la medición de los ácidos grasos como en el paso 1. Dejar de tomar muestras hasta que el volumen gastado del titulante sea constante.
9. Dejar reposar la mezcla obtenida de la primera etapa hasta el siguiente día.
10. A día siguiente, separar la glicerina y el agua formada de la mezcla y dejar solo el aceite y el biodiesel producido en otro recipiente.
11. Tomar una muestra de 5 mL y medir la concentración inicial de triglicéridos como se describe más adelante.

ETAPA 2. Transesterificación.



12. Prepara el metóxido de sodio dos horas antes de iniciar la segunda etapa: mide 120 ml de metanol por cada litro de aceite/grasas (12% en volumen) y 3.1 gramos de NaOH por cada litro de aceite/grasas (3.5 gramos si dudas de la pureza del NaOH). Agrega el NaOH en el metanol y revuelve hasta que se disuelva completamente (comenzar a hacer esta mezcla por lo menos 1 hora y media antes de usar).



13. Calentar la mezcla a 55° C y antes de agregar el metóxido tomar una muestra de 10 mL en un tubo de centrifuga, centrifugar y medir el volumen de glicerina, este representará el valor de glicerina inicial.



14. Luego, a esta temperatura verter la mitad del metóxido, mantener agitación uniforme durante cinco minutos, esto neutraliza el ácido sulfúrico de la primera etapa y ayuda a que se produzca la catálisis alcalina. Pasados los 5 minutos verter la segunda mitad de metóxido.



15. Tomar muestras de 10 mL cada 15 minutos desde el momento que se agrega la primera mitad de metóxido, llevarlas a centrifugar durante 2 minutos, sacar las muestras y medir el volumen de glicerina.



16. El color de la muestra debe ser amarillo pajizo, que es el color del biodiesel. La glicerina (marrón y viscosa) se hundirá hasta el fondo del recipiente. Cuando tenga ese color deja de calentar y de batir.



17. Cuando se haya terminado dejar que repose durante una hora.

d. Marchas de Análisis.

Medición de concentración de ácido grasos (Norma ASTM D-5555)

Reactivos:

- Alcohol Etílico 95%
- Fenolftaleína
- Hidróxido de Sodio 0.1N

Procedimiento:

1. Pesar una muestra de 28.2 gr en un erlenmeyer de 250 ml, la muestra debe ser líquida antes de pesarla.
2. Agregar 50 ml de alcohol etílico 95% mezclar y luego calentar en hot plate por unos segundos, luego agregar 1 ml de Fenolftaleína.
3. Titular con NaOH 0.1 N hasta lograr el primer rosado que permanezca por 30 segundos.
4. Luego realizar el cálculo para determinar el valor de % A.G. usando la ecuación siguiente:

Cálculo:

$$\% \text{ Acidos Grasos Libres} = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times 28.2}{\text{Peso de Muestra}} \times 100$$

Determinación de Triglicéridos

Reactivos:

- Kit Enzimático para la medición de Triglicéridos Líquidos Totales

Equipo:

- Spectronic 20 con juego de tubos

Procedimiento:

1. Disponer de tubos de ensayo rotulados como blanco, estándar y muestra. La muestra se refiere al biodiesel a valorar antes de iniciar la segunda etapa.
2. A cada tubo agregar 2 ml de reactivo y al de la muestra agregar 20 micras de muestras y al de estándar 20 micras de estándar.
3. La temperatura de análisis debe de ser de 37 °C para que el tiempo de espera de la reacción sea de 5 minutos, esto se puede lograr con un baño de María; si se trabaja a temperatura ambiente, el tiempo de reacción será de 10 minutos.
4. Se fija una longitud de onda de 505 nm en el Spectronic 20.
5. Luego de haber realizado la respectiva calibración del equipo con el blanco, se procede a realizar las medidas del porcentaje de transmitancia (% T) para la muestra tomada.
6. Se determina la concentración de triglicéridos totales con las siguientes ecuaciones:

Cálculos:

$$\text{Absorbancia} = A = -\log(T)$$

$$\text{Concentración}(mg / ml) = \frac{A_{\text{muestra}}}{A_{\text{estandar}}} * 200$$