



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE  
HIDALGO**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DEL PROCESO DE  
PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR MEDIO  
DE MEZCLAS DE ACEITES  
VEGETALES**

**TESIS presentada por:  
DANIEL ÁLVAREZ BARRERA**

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad  
de Ingeniería Química como requisito parcial  
para obtener el grado de:**

**DOCTOR EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor: Doctor en Ciencias en Ingeniería Química Ma. Del Carmen  
Chávez Parga**

**Co-asesor: Doctor en Ciencias en Ingeniería Química Agustín  
Jaime Castro Montoya**

**Morelia, Michoacán**

**Febrero de 2014**



## **Resumen**

### **ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR MEDIO DE MEZCLAS DE ACEITES VEGETALES**

Presenta: Daniel Álvarez Barrera

Febrero de 2014

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

La creciente necesidad en la cantidad de combustibles requeridos para locomoción, calentamiento y potencia, así como para otras actividades en la vida cotidiana, aunada al constante decremento en la cantidad de recursos fósiles disponibles y destinados a dichas tareas, demandan a la brevedad posible la sustitución parcial o total de los productos derivados del petróleo por otras fuentes energéticas cuya procedencia tenga un carácter renovable. Los biocombustibles representan en la actualidad una alternativa confiable para dicha sustitución que, además, ofrece serias ventajas ambientales al ser comparada con los derivados del crudo.

El presente trabajo muestra una evaluación de manera experimental del efecto de las relaciones de entrada de catalizador, alcohol y temperatura en la reacción de transesterificación de una mezcla de aceites sobre el rendimiento de metil ésteres, con la finalidad de realizar con dichos resultados un estudio de factibilidad técnico-económica del proceso de producción de biodiésel por medio de simulación con Super Pro Designer 8.5®, utilizando como entrada de procesamiento aceite refinado de palma africana y medir el cambio en sus principales variables energético-económicas al realizar la transesterificación de dicho aceite en una mezcla con aceites de colza y girasol.

Los resultados obtenidos de dichas simulaciones muestran que la producción de biodiésel por medio de aceite refinado de palma africana sola, así como en mezcla con colza y girasol es energéticamente posible ya que la relación entre la cantidad de energía producida y la consumida es mayor a uno. Sin embargo, un análisis de costo-beneficio de estos procesos muestra que tan sólo aquellos en los cuales se hace uso de palma africana refinada pura y en

mezcla con colza son económicamente viables ya que sobrepasan la tasa de retorno mínima esperada para este tipo de proyectos, mientras que los costos de materia prima del girasol y su rendimiento en aceite hacen de esta última alternativa un proyecto poco conveniente.

Palabras clave: Biodiesel, Cinética, Simulación, Super Pro Designer.

Asesor: Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga

Co-asesor: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

## **Abstract**

### **FEASIBILITY ANALYSIS OF THE BIODIESEL PRODUCTION PROCESS USING VEGETABLE OILS MIXTURES**

Presents: Daniel Álvarez Barrera

February 2014

PhD in Chemical Engineering

The increasing necessity of the fuel's requirement for motion, heating and power, as same as for other everyday life's activities, combined with the constant decrease of the fossil fuels availability for these tasks, require as fast as possible the total or partial substitution of the oil products by other energetic sources with a renewable character. Biofuels represent in the actuality a reliable alternative for this substitution with serious environmental advantages when compared with the crude oil's products.

The current work shows an experimental evaluation of the effects of the catalyst, methanol and temperature ratios in the transesterification reaction of a vegetable oils mixture over the obtained methyl esters yields to get, with these results, a techno-economic feasibility measure of the biodiésel production process by simulation with Super Pro Designer 8.5® using as raw material African palm refined oil and measuring the change in its main variables when comparing with a rapeseed –palm and sunflower-palm oils mixture.

Obtained results of these simulations show that the biodiésel production using African palm oil as raw material, as same as with rapeseed-palm and sunflower-palm oils mixture is energetically possible because of the produced energy vs consumed energy ratio is higher than 1.

However a benefit-costs analysis of these processes show that only an African palm oil and an African palm-rapeseed oils mixture as transesterification raw materials are economically viable because of its Return on Investment ratio is higher than that waited for these kind of

projects. While the costs of sunflower seed and its oil's yield do of this process a non-convenient alternative.

Advisor: Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga

Co-advisor: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

Keywords: Biodiesel, Kinetics, Simulation, Super Pro Designer

## Contenido

Resumen.....	ii
Abstract .....	iv
Lista de Tablas .....	x
Lista de Figuras .....	xv
Agradecimientos .....	xviii
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 GENERALIDADES.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Energía .....	1
1.1.2 Transformación de la energía.....	1
1.1.3 Evolución histórica de los usos de la energía.....	2
1.1.4 Motores de combustión interna.....	4
1.1.5 Biocombustibles.....	5
<b>1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....</b>	<b>7</b>
<b>1.3 HIPÓTESIS.....</b>	<b>7</b>
<b>1.4 OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>8</b>
<b>1.5 OBJETIVOS PARTICULARES.....</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL EN EL MUNDO: DESARROLLO HISTÓRICO.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 FUNDAMENTOS EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL.....</b>	<b>11</b>
<b>2.3 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE</b>	
<b>COLZA.....</b>	<b>15</b>
2.3.1 Antecedentes.....	15
2.3.2 Ventajas.....	17
2.3.3 Cultivo y crecimiento.....	17
<b>2.4 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE</b>	
<b>PALMA AFRICANA.....</b>	<b>19</b>
<b>2.5 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE</b>	
<b>GIRASOL.....</b>	<b>21</b>
<b>2.6 ESPECIFICACIONES DEL BIODIÉSEL.....</b>	<b>23</b>
<b>2.7 PROCESOS DE FABRICACIÓN DE BIODIÉSEL.....</b>	<b>24</b>
2.7.1 Procesos por lotes ( <i>Batch</i> ).....	24

2.7.2 Procesos catalíticos continuos .....	26
2.7.3 Procesos supercríticos .....	28
2.7.4 Hidrólisis y Esterificación .....	29
2.7.5 Procesos enzimáticos.....	29
2.7.6 Hidropirólisis de triglicéridos.....	29
2.8 CINÉTICA Y CATÁLISIS PARA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL .....	30
2.8.1 Catálisis homogénea.....	30
2.8.2 Catálisis heterogénea.....	33
2.9 ASPECTOS ECONÓMICOS DEL BIODIÉSEL .....	33
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	35
3.1 FASE EXPERIMENTAL .....	35
3.1.1 Extracción y purificación de aceites.....	35
3.1.2 Blanqueado de los aceites .....	36
3.1.3 Estudio del impacto de las variables principales de reacción en el sistema .....	36
3.1.4 Determinación experimental de las variables de calidad del producto y comparación con los estándares de la norma ASTM D6751 .....	44
3.2 FASE SIMULADA .....	44
3.2.1 Especificaciones económicas de los procesos estudiados .....	47
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	50
4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL POSIBLE USO DE PALMA AFRICANA ( <i>Elaeis guineensis</i> ) COMO MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL .....	50
4.1.1 Resultados de fase experimental para la determinación de composición del aceite y variables de reacción involucradas.....	50
4.1.2 Obtención de una cinética aparente para la producción de biodiésel por medio de aceite de palma africana .....	55
4.1.3 Comprobación de variables de calidad del biodiésel obtenido a partir de aceite de palma .....	58
4.1.4 Análisis energético del proceso de producción de biodiésel utilizando aceite de palma africana.....	59
4.2 RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR MEDIO DE UNA MEZCLA DE ACEITES DE PALMA AFRICANA Y GIRASOL .....	60
4.2.1 Resultados de fase experimental para la determinación de las relaciones de catalizador y metanol utilizadas en la transesterificación de una mezcla de aceites de palma y girasol.....	60

4.2.2 Análisis cinético de la producción de biodiésel por medio de una mezcla de aceites de palma africana y girasol.....	64
4.2.3 Determinación de las variables de calidad del biodiésel producido por medio de una mezcla de aceites de palma y girasol.....	67
4.2.4 Análisis energético del proceso de producción de biodiésel por medio de una mezcla de aceites de palma africana y girasol .....	69
4.3 RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR MEDIO DE UNA MEZCLA DE ACEITES DE PALMA AFRICANA Y COLZA .....	70
4.3.1 Análisis estadístico de los resultados experimentales obtenidos para la mezcla de aceites de palma africana y colza .....	70
4.3.2 Análisis de Calidad del biodiésel producido a través de una mezcla palma africana - colza .....	75
4.3.3 Análisis cinético de la transesterificación de una mezcla palma africana-colza .....	76
4.3.4 Estudio energético del proceso de producción de biodiésel a través de una mezcla de aceites de palma y colza .....	79
4.4 COMPARATIVO CINÉTICO ENTRE LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO ACEITE DE PALMA AFRICANA REFINADA PURA Y EN MEZCLA CON OTROS ACEITES .....	80
4.5 EFECTOS Y TENDENCIAS DE LA RELACIÓN CATALIZADOR/ ACEITE SOBRE EL RENDIMIENTO DE BIODIÉSEL OBTENIDO .....	84
4.6 ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL SIMULADO PARA LAS ALTERNATIVAS PROPUESTAS .....	85
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	88
5.1 Conclusiones .....	88
5.2 Recomendaciones.....	90
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA .....	91
APÉNDICES .....	99
A-I. PREPARACIÓN DE ÉSTERES METÁLICOS PARA ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO	99
A-II. ANÁLISIS DE ÍNDICE DE ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DE ACEITES.....	103
A-III. CONTENIDO DE HUMEDAD Y MATERIA VOLÁTIL .....	105
A-IV. PORCENTAJE DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES EN GRASAS Y ACEITES .....	107
A-V INDICE DE YODO Wijs (AOCS Tg1-64).....	111
A-VI. DETERMINACIÓN DE JABÓN POR TITULACIÓN .....	115
A-VII. DETERMINACIÓN CALORIMÉTRICA (ASTM D240-92) .....	117



A-IX. ALTAS Y REGISTROS DE NUEVOS COMPONENTES EN LA BASE DE DATOS DE SUPER PRO DESIGNER 8.5®.....	129
A-X. EDICIÓN DEL SISTEMA DE UNIDADES PARA LA SIMULACIÓN DE PROCESOS EN SUPER PRO DESIGNER 8.5®.....	142
A-XI. ESPECIFICACIÓN DE CORRIENTES DE ENTRADA EN LA SIMULACIÓN DE PROCESOS CON SUPER PRO DESIGNER 8.5® .....	143
A-XII. ESPECIFICACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO DE LOS EQUIPOS PRESENTES EN EL DIAGRAMA DE FLUJO .....	145
A-XIII ESPECIFICACIONES PARTICULARES DE LOS EQUIPOS PRESENTES EN EL DIAGRAMA DE FLUJO.....	147
A-XIV REPORTE ECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO ACEITE REFINADO DE PALMA AFRICANA .....	149
A-XV REPORTE ECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO UNA MEZCLA DE ACEITES DE PALMA Y GIRASOL .....	154
A-XVI REPORTE ECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO UNA MEZCLA DE ACEITES DE PALMA Y COLZA .....	159

## Lista de Tablas

Tabla	Título	Página
1.1	Evolución histórica de los usos de la energía	2
2.1	Principales productores de biodiésel en el continente Europeo	10
2.2	Fuentes de lípidos estudiados para la producción de biodiésel	11
2.3	Composición de ácidos grasos contenidos en algunos aceites	14
2.4	Rendimiento de aceite para diferentes fuentes vegetales	14
2.5	Especificaciones de calidad del biodiésel según Norma ASTM D6751	24
2.6	Propiedades críticas de metanol/aceite de coco para diferentes relaciones molares obtenidas por experimentación a nivel laboratorio	28
3.1	Precios de materia prima utilizados en el comparativo de alternativas	48
3.2	Puestos y salarios base tomados en cuenta para el análisis de costo de mano de obra de los procesos simulados en SPD	48
4.1	Composición de ácidos grasos contenidos en el aceite de palma extraído	51
4.2	Rendimientos obtenidos de la transesterificación de palma a diferentes relaciones peso de catalizador	51
4.3	Análisis de varianza para el estudio del impacto de catalizador sobre aceite de palma	51
4.4	Análisis de varianza para el estudio por contrastes de catalizador para palma africana	52
4.5	Rendimientos obtenidos de la transesterificación de palma a diferentes relaciones molares de metanol	53
4.6	Análisis de varianza para el estudio de metanol sobre la reacción de palma con relación w/w de catalizador de 0.6%	53

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
4.7	Análisis de varianza para el estudio contrastes de metanol en palma africana	53
4.8	Constantes cinéticas del sistema, obtenidas por método diferencial para las temperaturas estudiadas en palma africana	57
4.9	Energías de activación y factores de frecuencia correspondientes a las constantes cinéticas encontradas para transesterificación de palma africana	58
4.10	Especificaciones de calidad del biodiésel de palma fabricado	59
4.11	Requerimientos energéticos del proceso de producción de biodiésel utilizando palma africana	59
4.12	Composición de ácidos grasos contenidos en el aceite de girasol estudiado	61
4.13	Rendimientos obtenidos de la transesterificación de la mezcla de aceites de palma y girasol a diferentes relaciones peso de catalizador	61
4.14	Análisis de varianza para el estudio del impacto de catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y girasol	61
4.15	Análisis de varianza para el estudio por contrastes de catalizador para la mezcla de aceites de palma y girasol	62
4.16	Rendimientos obtenidos para el estudio de impacto de metanol sobre la mezcla de aceites de palma y girasol	62
4.17	Análisis de varianza para el estudio de impacto de metanol y catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y girasol	63
4.18	Análisis de varianza para el estudio de contrastes ortogonales de metanol y catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y girasol	63
4.19	Modificación en la composición inicial de ácidos grasos con la adición de aceite de girasol al aceite de palma africana	64

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
4.20	Constantes cinéticas del sistema palma-girasol, obtenidas por método diferencial para dos distintas temperaturas	66
4.21	Energías de activación y factores de frecuencia correspondientes a las constantes cinéticas encontradas para transesterificación de la mezcla de aceites de palma africana y girasol	67
4.22	Especificaciones de calidad del biodiésel fabricado a través de una mezcla de aceites de palma y girasol	68
4.23	Requerimientos energéticos obtenidos del proceso de producción de biodiésel simulado utilizando una mezcla de aceites de palma y girasol refinados	69
4.24	Rendimientos obtenidos de la transesterificación de una mezcla de aceites de palma y colza a diferentes relaciones peso de catalizador	70
4.25	Análisis de varianza para el estudio del impacto de catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y colza	71
4.26	Análisis de varianza para el estudio por contrastes de catalizador en la mezcla de aceites de palma y colza	72
4.27	Rendimientos obtenidos para el estudio de impacto de metanol sobre la mezcla de aceites de palma y colza	72
4.28	Análisis de varianza para el estudio de impacto de metanol y catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y colza	73
4.29	Análisis de varianza para el estudio de contrastes ortogonales de metanol y catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y colza	74
4.30	Especificaciones de calidad del biodiésel fabricado a partir de la mezcla de aceites de palma y colza	75
4.31	Composición de ácidos grasos contenidos en el aceite de colza utilizado	76

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
4.32	Modificación en la composición inicial de ácidos grasos con la adición de aceite de colza a la palma africana	77
4.33	Constantes cinéticas del sistema de reacción, obtenidas por método diferencial para las temperaturas estudiadas en la mezcla de aceites de palma africana y colza	78
4.34	Energías de activación y factores de frecuencia correspondientes a las constantes cinéticas encontradas para transesterificación de una mezcla de aceites de palma africana-colza	79
4.35	Requerimientos energéticos del proceso de producción de biodiésel utilizando una mezcla de aceites de palma africana y colza	80
4.36	Comparativo económico del proceso de producción de biodiésel simulado a partir de las materias primas propuestas	86
AI.1	Peso de muestra y reactivos para cromatografía	100
AIV.1	Cantidades sugeridas de acuerdo al porcentaje de FAME	109
AVIII.1	Características de los procesos manejados por Super Pro Designer 8.5®	127
AIX.1	Constantes para capacidad calorífica de ácidos grasos y metil ésteres derivados de estos	132
AIX.2	Constantes para presiones de vapor de metil ésteres provenientes de ácidos grasos	132
AIX.3	Propiedades físicas independientes de la temperatura para los metil ésteres provenientes de ácidos grasos	133
AIX.4	Constantes para el cálculo de calores de vaporización para los metil ésteres provenientes de ácidos grasos	133
AIX.5	Calores de formación para ácidos carboxílicos y metil ésteres derivados de ellos	134

---

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
AIX.6	Operaciones Unitarias disponibles en Super Pro Designer 8.5®	135
AIX.7	Reportes de resultados finales que ofrece Super Pro Designer 8.5®	140

## Lista de Figuras

Figura	Título	Página
2.1	Mecanismo de reacción para la transesterificación de un triglicérido	12
2.2	Reacción global de transesterificación de un triglicérido para conversión completa	12
2.3	Imagen de la planta de colza con floración en etapa de maduración del fruto	18
2.4	Plantaciones de colza listas para cosecha	18
2.5	Semilla de colza lista para extracción de aceite	19
2.6	Sembradío mexicano de palma africana	20
2.7	Nuez de palma africana utilizado para la extracción de aceite	21
2.8	Plantaciones de girasol oleaginoso para extracción de aceite	22
2.9	Semillas de girasol oleaginoso para producción de biodiésel	22
2.10	Producción de biodiésel por medio de un proceso <i>Batch</i>	26
2.11	Producción de biodiésel por medio de un proceso catalítico continuo	27
2.12	Mecanismo de transesterificación de catálisis ácida	30
2.13	Mecanismo para la transesterificación con catálisis básica	31
3.1	Proceso de extracción y refinación de aceite para las materias primas analizadas	45
3.2	Proceso de producción de biodiésel a partir de los aceites estudiados	46
4.1	Concentraciones obtenidas de la reacción de palma africana para diferentes tiempos a 40°C	55
4.2	Concentraciones obtenidas de la reacción de palma africana para diferentes tiempos a 50°C	56

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
4.3	Concentraciones obtenidas de la transesterificación de la mezcla de aceites de palma africana y girasol para diferentes tiempos de reacción a 40°C	65
4.4	Concentraciones obtenidas de la transesterificación de la mezcla de aceites de palma africana y girasol para diferentes tiempos de reacción a 50°C	66
4.5	Concentraciones obtenidas de la transesterificación de la mezcla palma africana-colza para diferentes tiempos de reacción a 40°C	77
4.6	Concentraciones obtenidas de la transesterificación de la mezcla de aceites de palma africana y colza para diferentes tiempos de reacción a 50°C	78
4.7	Mecanismo de reacción de la transesterificación de ácidos grasos para la producción de biodiésel	81
4.8	Efectos de las relaciones catalizador/aceite sobre los rendimientos encontrados de biodiésel en las materias primas estudiadas	85
AVIII.1	Pantalla de inicio de Super Pro Designer 8.5®	125
AVIII.2	Selección del tipo de proceso de trabajo	127
AVIII.3	Entorno de trabajo de Super Pro Designer 8.5®	128
AIX.1	Registro de componentes a utilizar en el proceso	132
AIX.2	Ventana de registro de nuevos componentes	132
AIX.3	Registro de propiedades físicas de un nuevo componente	133
AIX.4	Edición de Etiquetas de un equipo	133
AIX.5	Edición de nombre de corrientes	134
AIX.6	Ejemplo de proceso consistente de dos equipos en modo continuo	135



---

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
AIX.7	Selección del método termodinámico para cálculos de ELV	140
AX	Selección de unidades para variables del proceso	142
AXI	Especificaciones en las corrientes de alimentación a un equipo	143
AXII	Especificaciones de condiciones de operación de un equipo	145
AXIII	Especificaciones particulares para una columna de destilación	147

## Agradecimientos

A dios, por permitirme vida y salud para lograr el proyecto de vida que para mí fue siempre importante realizar.

A mis padres, los C. Salvador Álvarez Hernández y Evangelina Barrera Rueda, quienes con sus constantes frases de motivación me apoyaron cada vez que mis condiciones de salud parecían derrumbar mis proyectos.

A la C. Guadalupe Rueda Delgado, por ser mi ejemplo a seguir de constancia en el trabajo.

A una de las investigadoras que más admiro y a su grupo de colaboradores que gracias a sus conocimientos y constante investigación en el campo de la neurología y neurocirugía me han impulsado a luchar contra las adversidades, la Dra. Ana Luisa Velasco Monroy.

A mis hermanos que en mayor o menor medida me ayudaron a entender el valor de la familia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme el apoyo económico para realizar los estudios de Doctorado (No. CVU 298871).

A la Coordinación de la Investigación Científica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por la beca otorgada para solventar apoyo médico.

A mi asesora, Dra. Ma. Del Carmen Chávez Parga y en general a los miembros de la mesa tutorial (Dr. Agustín Jaime Castro Montoya, Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández, Dr. Jaime Espino Valencia y Dr. Rafael Maya Yescas) por las constantes revisiones al proyecto aquí presentado.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 GENERALIDADES

### 1.1.1 Energía

El término energía (del griego *energeia*, actividad, operación; *energos* = fuerza de acción o fuerza trabajando) tiene diversas acepciones y definiciones, relacionadas con la idea de una capacidad para obrar, transformar o poner en movimiento.

En física, energía se define como la capacidad para realizar un trabajo. En tecnología y economía, energía se refiere a un recurso natural (incluyendo a su tecnología asociada) para extraerla, transformarla y darle un uso industrial o económico.

### 1.1.2 Transformación de la energía

Para la optimización de recursos y la adaptación al uso humano, se necesitan transformar unas formas de energía en otras. Todas ellas se pueden transformar en otra cumpliendo los siguientes principios termodinámicos:

- “La energía no se crea ni se destruye; sólo se transforma”. De este modo, la cantidad de energía inicial es igual a la final.
- “La energía se descompone continuamente hacia una forma de energía de menor calidad (energía térmica)”. Dicho de otro modo, ninguna transformación se realiza con un 100% de rendimiento, ya que siempre se producen pérdidas de energía térmica no recuperable. El rendimiento de un sistema energético es la relación entre la energía obtenida y la que es suministrada al sistema.

### 1.1.3 Evolución histórica de los usos de la energía

El hombre, a lo largo de su historia evolutiva ha realizado mediante su propio esfuerzo físico actividades que consumían energía, apoyándose adicionalmente en los animales domésticos como los caballos, bueyes, etcétera. Cada época de la historia tiene vestigios de los usos y fuentes energéticas que, a través del tiempo, han ayudado a las sociedades a simplificar las labores que requieren de mucho esfuerzo. En la tabla 1.1 se muestran algunas de las diferentes etapas históricas de la energía hasta la actualidad y las características de cada una de ellas en cuanto a sus usos y transformación.

**Tabla 1.1** Evolución histórica de los usos de la energía

<b>Época</b>	<b>Fuente de energía</b>	<b>Métodos de transformación</b>	<b>Características</b>
Época prehispanica	Leña		Fácil acceso.
Edad media	Carbón vegetal	Producción a través de leña	Utilizado principalmente en la extracción de metales.
Época pre-Revolución Industrial	Agua y Aire	Molinos de viento y agua	Poco rendimiento en la realización de trabajos mecánicos.
Inicios de la Revolución Industrial	Carbón mineral	Extracción directa	Utilizado para la transformación y manejo de metales.
Revolución Industrial	Vapor	Máquina de vapor	Consumo de grandes cantidades de carbón cuyo rendimiento era inferior al 1%.

**Continuación Tabla 1.1** Evolución histórica de los usos de la energía

Finales del siglo XIX e inicios del siglo XX	Derivados del petróleo	Refinación del crudo	Aparición de las máquinas de combustión interna y sustitución casi total del carbón.
Segunda guerra mundial	Derivados del petróleo	Refinación del crudo	Incremento sustancial en la demanda de combustibles fósiles. Medio oriente se transforma en la mayor reserva de crudo del mundo.
1970 - 1990	Derivados del petróleo y gas natural	Refinación del crudo y yacimientos de gas	Crisis energéticas de petróleo en 1973 y 1978 donde el valor del crudo subió 19 veces con respecto a épocas anteriores. Alza en el valor del barril de crudo y en su demanda.
1990 a la actualidad	Biocombustibles	Fermentación de azúcares y transformación de aceites y grasas	El aumento de precios en el crudo fortalece la investigación en fuentes de energía alternativas. Ante esta situación, Europa y otros países como Brasil impulsan el uso de estos combustibles en la vida diaria.

Desde 1973 el precio del crudo ha ido en constante aumento, ante esa situación, los mercados que hasta entonces se habían consolidado en el petróleo y gas, dieron nuevas expectativas al carbón que había quedado rezagado, convirtiéndose en la alternativa en costes para las industrias, muy especialmente las centrales eléctricas. De esta forma el carbón comenzó a recuperar el mercado perdido.

### 1.1.4 Motores de combustión interna

Un motor de combustión interna es un tipo de máquina que obtiene energía mecánica directamente de la energía química producida por un combustible que arde dentro de una cámara de combustión, la parte principal de un motor. Se emplean motores de combustión interna de cuatro tipos:

- El motor de explosión ciclo Otto, es el motor convencional de gasolina que se emplea en automoción y aeronáutica.
- El motor diésel, el cual funciona con un principio diferente y suele consumir gasóleo. Se emplea en instalaciones generadoras de energía eléctrica, en sistemas de propulsión naval, en camiones, autobuses y automóviles.
- El motor rotatorio.
- La turbina de combustión.

Un motor diésel funciona mediante la ignición (quema) del combustible al ser inyectado en una cámara (o pre cámara, en el caso de inyección indirecta) de combustión que contiene aire a una temperatura superior a la temperatura de autocombustión, sin necesidad de chispa. Esta combustión ocasiona que el gas contenido en la cámara se expanda, impulsando el pistón hacia abajo. La biela transmite este movimiento al cigüeñal, al que hace girar, transformando el movimiento lineal del pistón en un movimiento de rotación.

Las actividades que se realizan en la actualidad (sobre todo aquellas en las que se requiere producir grandes cantidades de fuerza por medio de quema de combustibles tales como la agricultura y transporte) van en constante crecimiento con el aumento de la población y requieren el procesado de millares de toneladas diarias de crudo para poder ser abastecidas. La escasez de combustibles fósiles, el incremento en las emisiones contaminantes generadas por combustión de ellos y sus elevados costos harán de las fuentes de biomasa un recurso más atractivo (Senoz y col., 2000). Por otro lado, el uso de la biomasa, en el cual la sociedad tiene ya un mayor interés, tiene la propiedad de ser fuente de biomasa y de carbón neutral a la vez (Dowaki y col., 2007).

### 1.1.5 Biocombustibles

Recordando que el petróleo no es una fuente energética infinita, a partir de la crisis de energéticos dada en 1973 se comenzaron a explotar otros recursos de la naturaleza con la finalidad de sustituir parcialmente los derivados del crudo. Dichos recursos fueron denominados como “biocombustibles” (cuyo nombre se debe a la fuente de extracción de los mismos) y, dependiendo de su uso en la maquinaria se dividieron en 3 tipos principalmente:

**Bioetanol:** Biocombustible que lentamente ha venido a sustituir la gasolina utilizada en los vehículos y maquinaria con motores de explosión que operan bajo el ciclo Otto. Fue inicialmente producido a través de la fermentación de azúcares contenidos principalmente en los productos naturales dulces (como la caña de azúcar y remolacha, entre otros), aunque con el paso del tiempo y el adelanto en las tecnologías su producción se ha extendido también a materiales lignocelulósicos. En 2012, la producción total de etanol en el mundo fue de 85,088 millones de litros, de los cuales el 65.14% tuvieron origen en Norteamérica y América Central y 25.07% en América del sur, mientras que el restante se encuentra dividido en África, Europa y Asia y el Pacífico (RFA). En Brasil, cerca de un 85% de la caña de azúcar cosechada es utilizada para etanol y el resto para la producción de azúcar. Una hectárea de tierra produce entre 81.0 y 82.0 T de caña de azúcar y cerca de 7000.0 l de etanol (Pessoa y col., 2005). El costo total de producción de etanol en Brasil hacia el año 2005 fue de 0.29 USD/l con costos variables de 0.23 USD/l y costos fijos de 0.05 USD/l (Martines y col., 2006), mientras que en Europa dicho biocombustible se produce en un costo que oscila entre los 45 y 79 centavos de euro por litro (IEA, 2012).

**Biodiésel:** El biodiésel es hoy en día una de las energías de transición de mayor importancia a nivel mundial. Es un biocombustible sintético líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales, nuevos o usados, mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación, y que se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del petrodiesel o gasóleo obtenido del petróleo.

El biodiésel presenta algunas características específicas en lo que respecta a su funcionamiento en un motor de combustión interna:

1. No se requiere hacer modificaciones en un motor diésel antiguo para que funcione con biodiésel.
2. El biodiésel presenta un número de cetano más alto que el diésel (51.0 del biodiésel contra 42.0 del gasóleo). Esto es un indicador del grado de golpeteo del motor al arrancar, lo cual prueba que el arranque de un motor que usa biodiésel es más suave que con el uso de diésel (Katschmitt y Reinhart, 1997).
3. El biodiésel presenta mayores características solventes en relación al diésel, lo cual lleva como ventaja un efecto de limpieza de las partes del motor donde actúa este biocombustible.
4. Un litro de biodiésel puede llegar a reemplazar entre 0.90 y 0.95 litros de diésel de petróleo con relación al poder calorífico que aporta al sistema del motor, esto debido a que su poder calorífico es entre 5 y 10% menor.
5. Al utilizar biodiésel se reduce en un 78% la cantidad de dióxido de carbono que emite un motor a la atmósfera en comparación al funcionamiento del mismo utilizando gasóleo como combustible (Gerpen y Shresta, 2005).

**Biogás (Metano):** Es un biocombustible utilizado principalmente en los procesos donde se requiere calentamiento por inflamación y es obtenido de la fermentación de desechos naturales. La digestión anaerobia de desechos animales, aguas residuales municipales o lodos y aguas residuales procedentes del procesado de alimentos ha sido practicada en varias formas por muchas décadas. La digestión anaerobia disminuye la materia orgánica contenida en estas corrientes a través de la conversión biológica de carbón orgánico y produce biogás que contiene principalmente metano y dióxido de carbono.

Debido al desarrollo de sofisticadas tecnologías de tratamiento, miles de procesos de tratamiento anaerobio están ahora instalados y operando en el mundo (Nahiro y Sekiguchi, 2007) en suma a los millones de pequeños sistemas tecnológicos que operan en los países industrializados por la información extensiva disponible del diseño de procesos



de producción de metano por medio biológico y digestión anaerobia (Reith y col., 2003, Grady y col., 1999).

## **1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La situación energética y ambiental que se vive en la actualidad demanda a la brevedad posible la sustitución parcial o total de combustibles fósiles por energéticos sintéticos obtenidos a partir de recursos naturales renovables.

La factibilidad técnico-económica del diseño e instalación de una planta productora para la transformación de aceites vegetales a biodiésel ha sido simulada y estudiada para procesos alimentados de una sola materia prima. Sin embargo el uso de suelo, las condiciones climáticas requeridas para el cultivo de vegetales y semillas y la situación de mercado de éstas (oferta y demanda) tornan difícil la producción de este biocombustible a partir de un solo aceite. Es por ello entonces que se hace necesario realizar el diseño de un proceso de producción de biodiésel utilizando una mezcla de materias primas y comparar las ventajas y desventajas de dicho sistema de producción a las que se obtendrían al tratar cada una de ellas por separado, evaluando para ello de manera experimental y simulada, los efectos de las relaciones de entrada de materia prima y temperatura sobre la cinética de reacción de dichos aceites, cuya sensibilidad es tal que un pequeño cambio en la misma afecta significativamente las etapas subsecuentes al reactor en el proceso general.

## **1.3 HIPÓTESIS**

El uso de una mezcla de aceites vegetales refinados para la producción de biodiésel y la correcta búsqueda de las relaciones de entrada de catalizador y alcohol que proporcionen el mayor rendimiento de metil ésteres, así como el adecuado estudio cinético de la reacción de transesterificación de los mismos, permitirá disminuir la cantidad de equipos de proceso necesarios para la transformación de cada materia prima tratada de manera independiente, obteniendo de esta forma mayores beneficios técnico-económicos.

## 1.4 OBJETIVO GENERAL

Obtener de manera experimental las condiciones de reacción y las relaciones de alimentación de materia prima a un proceso que permitan la producción de biodiésel a través de una mezcla de aceites vegetales de colza, palma africana y girasol y comparar éstos valores a los obtenidos tratando el aceite de palma por separado, así como realizar, por medio de simulación, el diseño de una planta para la producción de biodiésel en las condiciones encontradas para las tres propuestas y comparar la factibilidad técnico-económica de cada propuesta de proceso.

## 1.5 OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar los aceites de colza, girasol y palma africana con el fin de obtener las propiedades físicas (densidad, viscosidad, etc.) y químicas (composición de ácidos grasos) que permitan el estudio de un sistema de producción de biodiésel a través de ellos.
- Llevar a cabo tratamientos y realizar un análisis estadístico del rendimiento de biodiésel producido a través de las mezclas en cuestión, así como de la palma trabajada de manera independiente, teniendo como niveles las relaciones de entrada catalizador/aceite, metanol/aceite y temperatura.
- Obtener experimentalmente y por medio de análisis de varianzas con un nivel de significancia de 0.95, las relaciones de entrada de catalizador y metanol al reactor que permitan el mayor rendimiento de las mezclas estudiadas.
- Realizar un estudio cinético de los aceites contenidos en ambas mezclas, así como en el aceite de palma independiente para las condiciones encontradas y observar si existe cambio o no en el comportamiento de los mismos para cada situación.
- Simular la producción de biodiésel por medio de transesterificación de estas mezclas para un proceso ya estudiado y obtener los valores de sus variables técnico-económicas utilizando un reactor regido por las cinéticas encontradas.
- Comparar los valores de las variables técnico-económicas obtenidos para el mismo diagrama de proceso utilizando palma africana pura y en mezcla con colza y girasol.
- Determinar la opción de producción que ofrezca mayores ventajas al proceso.

## **CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL EN EL MUNDO: DESARROLLO HISTÓRICO**

El uso por primera vez de aceites vegetales como combustibles, se remontan al año de 1900, siendo Rudolph Diésel, quien lo utilizara por primera vez en su motor de ignición compresión y quien predijera el uso futuro de biocombustibles.

La producción de biodiésel proveniente de aceites vegetales no es un proceso nuevo. Duffy y Patrick realizaron procesos de transesterificación hacia 1853 pero la vida para el motor Diésel comenzó hacia el año de 1893 cuando el famoso inventor alemán Dr. Rudolph Diésel publicara un artículo titulado “La teoría y construcción de maquinaria de potencia racionada”. Este artículo describía una maquinaria revolucionaria en la cual el aire sería comprimido por un pistón a alta presión causando con ello incremento en la temperatura de la misma. El Dr. Diésel creía que los motores que funcionaban a base de aceites vegetales tenían un gran potencial y que serían algún día tan importantes como los basados en petróleo.

Durante la segunda guerra mundial, y ante la escasez de combustibles fósiles, se destacó la investigación realizada por Otto y Vivacqua en el Brasil, sobre diésel de origen vegetal, pero fue hasta el año de 1970, que el biodiésel se desarrolló de forma significativa a raíz de la crisis energética que sucedía en el momento, y al elevado costo del petróleo.

Desde 1980, las plantas productoras de biodiésel fueron abiertas en muchos países europeos y, en algunas ciudades, los autobuses eran movidos por biodiésel o por mezclas de biodiésel y petrodiésel. Poco después Renault y Peugeot aprobaron el uso de biodiésel en algunos motores de sus tráileres. Las primeras pruebas técnicas con biodiésel se llevaron a cabo en 1982 en Austria y Alemania, pero sólo hasta el año de 1985 en Silberberg (Austria), se construyó la primera planta piloto productora de RME (*Rapeseed Methyl Ester* - metil éster aceite de semilla de colza). En 1991 la comunidad europea propuso una

reducción del 90% de impuesto en los biocombustibles, incluido el biodiésel y fue entonces cuando comenzó la construcción masiva de plantas productoras de este biocombustible apoyadas por diferentes compañías. Cada una de estas plantas podía producir más de 1.50 millones de galones de biodiésel por año contabilizando la Unión Europea cerca del 89% de la producción total de este en 2005. Hoy en día países como Alemania, Austria, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Malasia y Suecia son pioneros en la producción, ensayo y uso de biodiésel en automóviles.

El biodiésel puro es biodegradable, no tóxico y esencialmente libre de azufre y compuestos aromáticos, sin importar significativamente el alcohol y el aceite vegetal que se utilice en la transesterificación. En Europa, es producido principalmente a partir del aceite de la semilla de canola (mejor conocida como colza o *rapeseed*) y el metanol, denominado comercialmente como RME (*Rapeseed Methyl Ester*), el cual es utilizado en las máquinas diésel puro o mezclado con aceite diésel, en proporciones que van desde un 5% hasta un 20%, generalmente. En Alemania y Austria se usa puro para máximo beneficio ambiental. La tabla 2.1 muestra los países de Europa con mayor capacidad de producción de Biodiésel:

**Tabla 2.1** Principales productores de biodiésel en el continente Europeo (Fuente EBB\*).

País	Producción *10 <sup>3</sup> ton (2011)
Alemania	4,968
España	4,391
Holanda	2,517
Francia	2,456
Italia	2,310
Polonia	884
Grecia	812
Total	18,338

\* European Biodiésel Board, 2012.

En la Unión Europea se estipuló que para 2005, el 5% de los combustibles debía ser renovable, porcentaje que debería ser duplicado para 2010: en Francia, todos los combustibles diésel poseen un mínimo del 1% de biodiésel. En Alemania, el

biocombustible se comercializa en más de 350 estaciones de servicio y su empleo es común en los cruceros turísticos que navegan en sus lagos.

Con el paso del tiempo, la necesidad de producción del biodiésel se ha incrementado en tal forma que se ha necesitado experimentar con diferentes aceites vegetales y grasas animales para su producción y comercialización.

En los últimos años, la necesidad de investigar más a fondo los procesos que permitan un aprovechamiento óptimo de las diferentes grasas como biocombustible ha cobrado gran importancia, de modo que las publicaciones científicas en este tema se han incrementado de la misma forma. Por dar un ejemplo, se citan en la tabla 2.2 algunos de los trabajos hechos por diferentes investigadores para la producción de biodiésel:

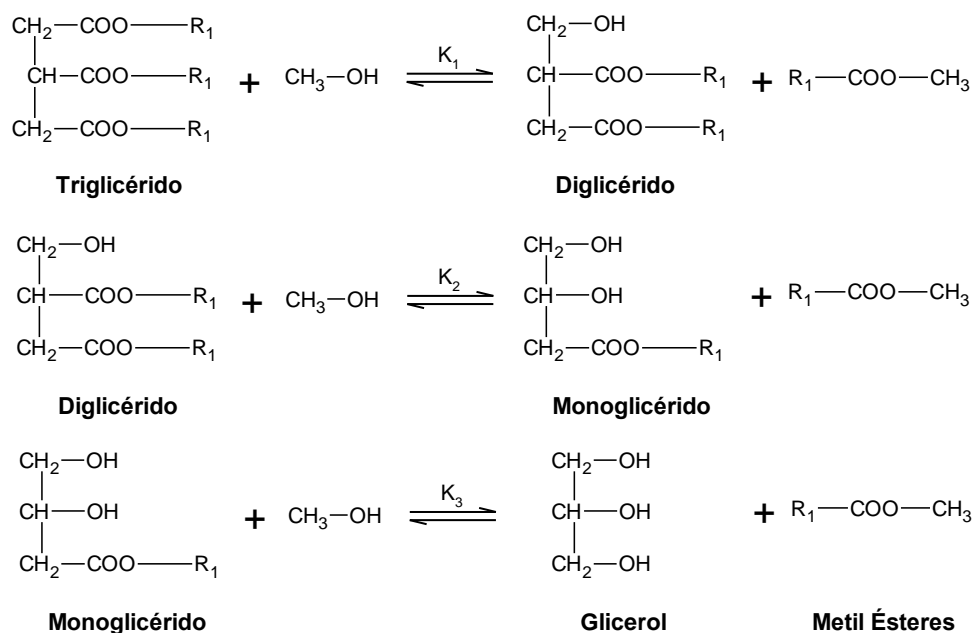
**Tabla 2.2** Fuentes de lípidos estudiados para la producción de biodiésel.

<b>Fuente</b>	<b>Investigador (es)</b>
Aceite de desecho de cocina	Zhang y col. (2003)
Aceite crudo de palma	Crabbe y col. (2001)
Aceite Heterotrópico de Microalgas	Xiaoling y Qingyu (2006)
Aceite de Camelina Sativa	Fröhlich y Rice (2005)
Aceite de soya	Recinos y col. (2006)
Grasa de pollo	Dalla y col. (2006)
Aceite de Higuera	Zieba y Matachowski (2009)
Aceite de <i>Jatropha Curcas</i>	Berchmans y col. (2010)

## **2.2 FUNDAMENTOS EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL**

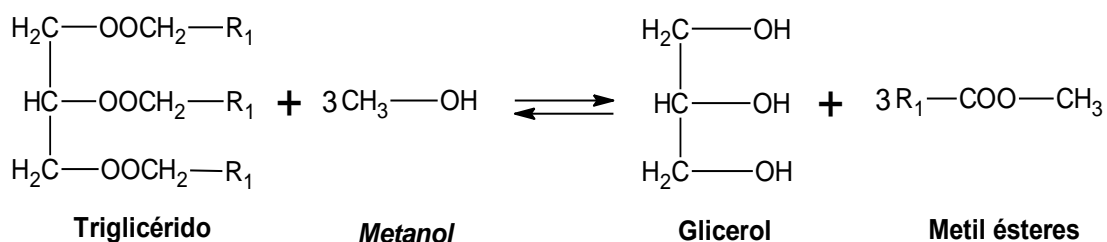
Los ésteres grasos son fabricados actualmente por la transesterificación de triglicéridos con alcoholes ligeros. Los triglicéridos se encuentran principalmente en aceites vegetales o grasas animales, conocidos generalmente como lípidos. Las reacciones de transesterificación toman lugar en presencia de un medio catalítico, ácido o básico. El éster graso es formado simultáneamente con la formación de glicerol dada por el reacomodo del

grupo OH. La reacción completa ocurre en tres etapas que son controladas por el equilibrio químico, las cuales se muestran en la figura 2.1:



**Figura 2.1** Mecanismo de reacción para la transesterificación de un triglicérido.

Para una conversión total de los intermediarios, la reacción global puede expresarse de la forma:



**Figura 2.2** Reacción global de transesterificación de un triglicérido para conversión completa.

De este modo, tres moléculas de éster graso son producidas por cada molécula de triglicérido que necesita 3 moléculas de alcohol. El rendimiento en el biodiésel es aproximadamente el 90% pero la máxima composición aceptable depende de las constantes de equilibrio para cada paso intermedio. En consecuencia, un exceso sustancial de alcohol

es necesario para obtener un rendimiento más grande. Así como un bajo contenido en monoglicéridos y diglicéridos.

La alimentación de lípidos puede contener cantidades variables de ácidos grasos libres, los cuales pueden ser convertidos en ésteres antes de la transesterificación. Por otro lado, la formación de jabones también puede ocurrir por reacción con el catalizador hidróxido como se muestra a continuación:



Otra fuente de formación de jabones es la saponificación del éster disuelto en la fase de glicerol de acuerdo a:



Los jabones pueden ser convertidos nuevamente a ácidos grasos por tratamiento con un ácido mineral:



Las reacciones mostradas anteriormente, en la práctica conllevan operaciones costosas como lo son la neutralización, el lavado y las separaciones de las fases líquida y sólida. Éstas pueden ser reducidas significativamente si se emplea catálisis heterogénea.

Una fuente resaltable en los lípidos, ya sean de origen animal o vegetal, es que contienen los mismos ácidos grasos en triglicéridos en el intervalo de 12 a 20 carbonos, con la diferencia de que tienen diferentes composiciones. De esta manera los aceites de soya y girasol están basados en ácidos de 18 carbonos y son ricos en ácido linoleico insaturado, el cual puede llevar a un problema de estabilidad con respecto a la oxidación. La tabla 2.3 muestra algunas de las composiciones típicas de ácidos grasos en algunos aceites vegetales.

**Tabla 2.3** Composición de ácidos grasos contenidos en algunos aceites (Demirbass, 2008).

Ácido Graso	Fórmula	Soya	Colza	Girasol	Palma	Coco	Sebo
Láurico	12:0	0.10			0.10	46.50	0.10
Mirístico	14:0	0.10			1.00	19.20	2.80
Palmítico	16:0	10.20	3.49	6.08	23.60	9.80	23.30
Esteárico	18:0	3.70	0.85	3.26	14.20	3.00	19.40
Oleico	18:1	22.80	64.40	16.93	44.20	6.90	42.40
Linoleico	18:2	53.70	22.30	73.73	10.70	2.20	2.90
Linolénico	18:3	8.60	8.23		0.40	0.00	0.90

Por otro lado, es importante señalar que a pesar de la gran cantidad de investigaciones hechas para la producción de biodiésel con las materias primas mencionadas anteriormente, se debe tomar en cuenta la cantidad de aceite que se puede extraer de cada una de ellas para evaluar la posibilidad de su uso en la producción de biodiésel. La tabla 2.4 muestra los rendimientos de aceite que se pueden obtener de las diferentes fuentes vegetales que se pudieran utilizar.

**Tabla 2.4** Rendimiento de aceite para diferentes fuentes vegetales (Demirbass, 2008).

Fuente	Rendimiento [=] kg/ha
Maíz	145
Algodón	273
Soya	375
Mostaza	481
Camelina	490
Arroz	696
Girasol	800
Cacahuete	890
Colza	1,000
Higuerilla	1,188
Jojoba	1,528
<i>Jatropha</i>	1,590
Macadamia	1,887



**Continuación Tabla 2.4** Rendimiento de aceite para diferentes fuentes vegetales (Demirbass, 2008).

Aguacate	2,217
Coco	2,260
Palma de aceite	5,000

Como se puede observar en la tabla 2.4, el rendimiento de aceite para algunas de estas fuentes vegetales es escaso. Además se debe tomar en cuenta que debido a algunos factores político – económicos, no es viable la producción de biodiésel proveniente de aceite obtenido de semillas o materias primas cuya finalidad sea principalmente mercadológica (Es decir, que puedan encontrarse fácilmente a la venta como aceites de cocina). Sin embargo, debido a que la disponibilidad de materias primas no comestibles para este propósito en México es todavía baja (SIAP, 2011), no es posible por el momento estudiar dichas semillas. Esta restricción es la que da la pauta para el estudio de 3 materias primas en particular de la tabla 2.4. Estas fuentes son entonces, la palma africana, el girasol y la colza, las cuales se mencionan a continuación.

## 2.3 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE COLZA

### 2.3.1 Antecedentes

La colza, raps o canola (*Brassica napus*) es una planta cultivada de la familia de las brasicáceas, con flores de color amarillo brillante. Es una planta anual que alcanza de 0,3 a 1 metro de altura, las hojas tienen de 5 a 40 cm, la floración se produce a principios de primavera con flores amarillas, el fruto es una silicua de 5 a 7 cm con varias semillas de 1.5 a 2.0 mm de diámetro.

Se cultiva por todo el mundo para producir forraje, aceite vegetal para consumo humano y biodiésel. Los principales productores son la Unión Europea, Canadá, Estados Unidos, Australia, China y la India. En la India ocupa un 13% del suelo cultivable. De acuerdo con el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, la colza era la tercera

fuelle de aceite vegetal en 2000, tras la soya, y la palma, además de la segunda fuente mundial de comida proteínica, aunque su importancia sea sólo una quinta parte de la soya. En Europa, se cultiva principalmente para alimentar el ganado por su alto contenido en lípidos y contenido medio en proteínas (FAO, 2012).

La semilla es la parte útil de la silicua. El proceso de obtención de aceite deja como residuo un forraje animal, medianamente rico en proteínas, que compite con la soya. Este forraje se utiliza principalmente para el ganado bovino, aunque también para alimentar cerdos y pollos.

En México se le conoce como vainita, nabillo, mostacilla o nabo aceitero, y muchos agricultores la identifican como una "mala hierba" en los cultivos de trigo, maíz, alfalfa, cebada y avena; aunque también se le considera como planta silvestre, a veces invasora en terrenos descuidados.

El origen del cultivo de esta planta probablemente tuvo lugar en Asia Menor; más tarde practicado en el Mediterráneo, de tal forma que griegos y romanos cultivaban esta planta con fines alimenticios y medicinales.

Originalmente era una planta de uso exclusivamente forrajero, en los años 50 en China la colza forrajera fue transformada en colza oleaginosa, y a partir de los años 70 y 80 con los cambios en sus características tecnológicas logradas en Canadá, se le dio el nombre de Canola (Canadian Oil Low Acid), gracias a los cuales en poco tiempo se ubica en el segundo lugar como planta oleaginosa cultivada en el mundo (FAO, 2012)

La canola es una planta que se adapta a climas templados y fríos y soporta temperaturas bajo cero grados en etapa de crecimiento, además, en comparación con el maíz, requiere bajas cantidades de agua. Para obtener rendimientos de grano aceptables el cultivo de canola requiere sólo de 500 a 600 milímetros durante su ciclo de crecimiento.

### 2.3.2 Ventajas

- Es una planta que tiene una distribución geográfica de siembra muy amplia a nivel mundial.
- Tiene una mejor adaptación en condiciones áridas y semiáridas.
- Existe un alto contenido de componentes nitrogenados en la biomasa de las semillas, lo que les permite ser aprovechadas como alimento para ganado.
- Alta productividad (aproximadamente 1,000 kg de aceite por hectárea).

### 2.3.3 Cultivo y crecimiento

La colza puede cultivarse en cualquier tipo de suelo, con pH de 5.5 a 8.0, descartando aquellos que se encharcan y los que forman costra que dificulta la nacencia. El cultivo de dicha planta en México varía año con año dependiendo de las condiciones climatológicas del país y de la demanda de otros productos alimenticios a nivel nacional, así como de la ubicación geográfica de la siembra. Los últimos datos de superficie cultivada reportados por la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), muestran que el cultivo de colza en territorio mexicano ascendió a un total de 3347.60 toneladas distribuidas en los estados de México (41.90%), Tlaxcala (22.50%), Jalisco (17.80%), Tamaulipas (8.26%), Puebla (3.06%), Hidalgo (2.57%), Veracruz (1.79%), Michoacán (1.21%) y Zacatecas (0.96%), cerrando así el año 2012 en un precio promedio de 420.34 USD/ton.

Las figuras 2.3 a 2.5 muestran las imágenes de la planta a estudiar en sus etapas de crecimiento y maduración.



**Figura 2.3** Imagen de la planta de colza con floración en etapa de maduración del fruto.



**Figura 2.4** Plantaciones de colza listas para cosecha.



**Figura 2.5** Semilla de colza lista para extracción de aceite.

## **2.4 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE PALMA AFRICANA**

La Palma Africana fue introducida a Sumatra y Malasia hacia 1900 y muchas de las más grandes plantaciones están en esa área. Malasia es el mayor productor con el 51% de la producción mundial. La promoción de las actuales plantaciones a gran escala tiene por objetivo central la extracción del aceite de palma (a partir de la parte carnosa de su fruto) y del aceite de palmiste (obtenido de la semilla).

Una vez que los frutos de esta planta han sido cosechados, la parte carnosa de los mismos es transformada mediante diversos procesos en aceite, en tanto que de la nuez se extrae el aceite de palmiste. El procesamiento del aceite crudo resulta en dos productos diferentes:

- 1) La estearina de palma
- 2) La oleína de palma

La estearina (sólida a temperatura ambiente) es destinada casi exclusivamente a usos industriales, tales como cosméticos, jabones, detergentes, velas, grasas lubricantes), en

tanto que la oleína (líquida a temperatura ambiente), es utilizada exclusivamente como comestible (aceite para cocinar, margarinas, cremas, confitería).

El aceite de palma contiene 43% de grasa monosaturada y 13% polisaturada además de vitamina K y Magnesio. El derivado de la especie americana *Elaeis Oleifera* se caracteriza por contener mayor concentración de ácido oleico y linoleico así como menor concentración de ácido palmítico y otros saturados. En el caso concreto de México, tomando como referencia los datos reportados por SAGARPA, el cultivo de ésta especie cerró el año 2012 con un valor de producción de 462,662.44 toneladas distribuidas en los estados de Chiapas (70.40%), Tabasco (14.31%), Veracruz (10.38%), y Campeche (4.90%), alcanzando un precio final de 133.23 USD/ton. El estado de Michoacán participa en los cultivos de palma con algunas hectáreas sembradas en la región conocida como “Tierra Caliente”. Sin embargo, dicha producción no es la suficiente como para ser tomada en cuenta en los reportes nacionales proporcionados por la institución antes mencionada. Las figuras 2.6 y 2.7 muestran algunos sembradíos de palma africana en nuestro país y el fruto de la misma para extracción de oleína y estearina, respectivamente.



**Figura 2.6** Sembradío mexicano de palma africana.



**Figura 2.7** Nuez de palma africana utilizado para la extracción de aceite.

## **2.5 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL**

El girasol (*Helianthus annuus*) es una planta herbácea de la familia de las Asteráceas, cultivada como oleaginosa y ornamental en todo el mundo. Debe su nombre común al hecho de que su inflorescencia gira a lo largo del día mirando hacia el sol. Las inflorescencias crecen al cabo de un tallo que puede alcanzar varios metros de altura y que tiene pocas hojas. Los pétalos pueden ser amarillos, marrones, naranjas y de otros colores.

El girasol contiene hasta un 58% de aceite en su fruto. El aceite se utiliza para cocinar, y también sirve para producir biodiésel. La harina que queda luego de la extracción del aceite se utiliza como alimento para el ganado.

Es un cultivo poco exigente en el tipo de suelo, aunque prefiere los arcillo-arenosos y ricos en materia orgánica, pero es esencial que el suelo tenga un buen drenaje y la capa freática se encuentre a poca profundidad.

La producción de biodiésel por transesterificación de aceite de girasol ha cobrado importancia en los años recientes debido a los rendimientos alcanzados durante la reacción. Dicha reacción ha sido estudiada en medio catalítico básico utilizando óxido de calcio

(López y col., 2007) y medio enzimático por medio de lipasas (Soumanou y Bornscheuer, 2003), obteniendo rendimientos por encima del 90%. Además de ello, su uso en la producción de biocombustibles fue optimizado con la finalidad de obtener un mejor análisis económico e impacto del mismo en procesos industriales (Antolín y col., 2002). En nuestro país la producción total con que cerró éste cultivo en 2012 fue de 1,245.43 toneladas distribuidas en los estados de Durango (66.20%), Baja California Norte (12.85%), Zacatecas (12.27%), Jalisco (8.42%) y Campeche (0.25%), llegando así a un precio establecido de 494.98 dólares/ton. Las figuras 2.8 y 2.9 muestran, respectivamente, las plantaciones de girasol y la semilla extraída de esta materia prima para la producción de biodiésel.



**Figura 2.8** Plantaciones de girasol oleaginoso para extracción de aceite.



**Figura 2.9** Semillas de girasol oleaginoso para producción de biodiésel.



## 2.6 ESPECIFICACIONES DEL BIODIÉSEL

Como combustible para motor, los ésteres grasos de cadena larga del biodiésel se asemejan a los altos n-alcános del petrodiesel. El biodiésel exhibe una quema más limpia por sus componentes oxigenados, de manera que el calor de combustión es sólo 90% del originado por el diésel de petróleo. La tabla 2.5 muestra las especificaciones de calidad del biodiésel siguiendo la norma ASTM D6751, la cual es uno de los estándares típicos americanos. La característica de combustión más importante es el número de cetano, el cual se incrementa con el crecimiento de la cadena pero disminuye con la insaturación de los ésteres grasos y, como resultado, depende de la composición del material a tratar.

El punto de inflamación indica la temperatura a la cual el combustible iniciará la ignición cuando se exponga a un medio. Este valor, aproximadamente 110 ° C mayor al del petrodiesel, es más seguro para propósitos de transporte.

Con respecto a la viscosidad, la cual controla la inyección de combustible, el biodiésel muestra valores más altos comparados al petrodiesel. Sin embargo, esto puede ser solucionado controlando la composición de alimentación.

El punto de filtro frío indica la posibilidad de utilizar el combustible en condiciones de temperatura baja. Información similar está dada por el punto de nube. El biodiésel muestra valores de punto de filtro frío mayores.

El carbón residual es una medida de la formación de depósitos en una corrida larga. El biodiésel manifiesta una formación de coque más pronunciada que el diésel convencional. Por esta razón, el contenido de mono, di y triglicéridos debería mantenerse por debajo del 0.40% en peso y el glicerol total por debajo del 1.50% en peso.

**Tabla 2.5** Especificaciones de calidad del biodiésel según Norma ASTM D6751.

<b>Análisis</b>	<b>Unidades</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
Densidad	g/ml	-	-
Numero de Cetano		49	
Punto de Inflamación	°C	110	
Viscosidad Cinemática (15 <sup>0</sup> C)	mm <sup>2</sup> /s	1.90	6.00
Punto de Obstrucción Filtro Frío (POFF)	°C	-10	-20
Agua	ppm	-	500
Número de acidez	mg KOH/g	-	0.50
Mono-/Di-/Triglicéridos	% peso	-	0.40/0.40/0.40
Glicerol	% peso	-	0.25
Estabilidad a la oxidación	h	3	

## 2.7 PROCESOS DE FABRICACIÓN DE BIODIÉSEL

### 2.7.1 Procesos por lotes (*Batch*)

Los antiguos procesos de producción de biodiésel eran esencialmente procesos por lotes (*BATCH*). El aceite era suministrado a un reactor de tipo tanque agitado en presencia de una gran cantidad de metanol y un catalizador básico, preferiblemente hidróxido de sodio o de potasio (Lang, 2001).

Un exceso de metanol es necesario para asegurar una alta solubilidad del triglicérido y mantener una viscosidad de la mezcla de reacción baja, así como para asegurar el equilibrio químico. Una relación molar mínima metanol: triglicérido de 5:1 es generalmente aceptada. La reacción toma lugar a temperaturas entre 30 y 80 grados centígrados, es decir, abajo del punto de ebullición de mezcla a la presión de operación. Previamente, el aceite debe ser neutralizado por un tratamiento acuoso de hidróxido de sodio para la remoción de ácidos grasos libres. Estos pueden ser encontrados entre 0.50 y 5% en los aceites vegetales, quizás más en las grasas animales. Pero pueden ser encontrados hasta en un 30% en aceite de cocina usado.

La reacción de transesterificación puede considerarse terminada cuando la conversión rebasa el 98.50%, o bien, cuando la composición de mezcla cumpla las especificaciones de calidad requeridas para biodiésel. El exceso de metanol es recuperado para el siguiente proceso *batch*. La mezcla remanente es sometida a procesos para separar los ésteres del glicerol formado. Esta puede tomar lugar ya sea por decantación o por centrifugación. Puede adherirse agua para provocar una separación de fases (Clements y Hanna, 1998).

La fase aceitosa, que contiene ésteres grasos se manda entonces a un proceso final de neutralización con ácido, seguido por un proceso de lavado y secado. El ácido fosfórico es comúnmente utilizado para la neutralización debido a que el fosfato de sodio y de potasio, pueden ser recuperados y vendidos como fertilizantes.

Después de mezclar las corrientes de glicerol el resultado es una solución de 50% w/w glicerol en agua, con algo de metanol, residuos de catalizador básico y jabones. Entonces primeramente se lleva a cabo la recuperación de metanol por destilación flash o por evaporación de película. Posteriormente, la adición de ácido permite la transformación de los jabones en ácidos grasos libres que se separan del glicerol como una capa superior de fase aceitosa. Luego de ello los ácidos libres pueden ser recuperados y valuados por esterificación con metanol.

Finalmente el glicerol pasa por un proceso de purificación hasta tenerlo en composición de 85% y es vendido a refinarías especializadas, donde se purifica hasta un 99.70% aplicando procesos de intercambio iónico.

Los procesos *batch* presentan gran flexibilidad con respecto a la composición de alimentación. En cambio, los índices económicos son bajos debido a la baja productividad del equipo y los altos costos de operación.

La productividad puede ser aumentada en gran manera con la implementación de operaciones continuas y el uso de técnicas de proceso intensificadas, como la destilación reactiva o el reemplazo de catálisis homogénea por heterogénea.

La figura 2.10 muestra un proceso de producción de biodiésel en un proceso *batch* o por lotes:

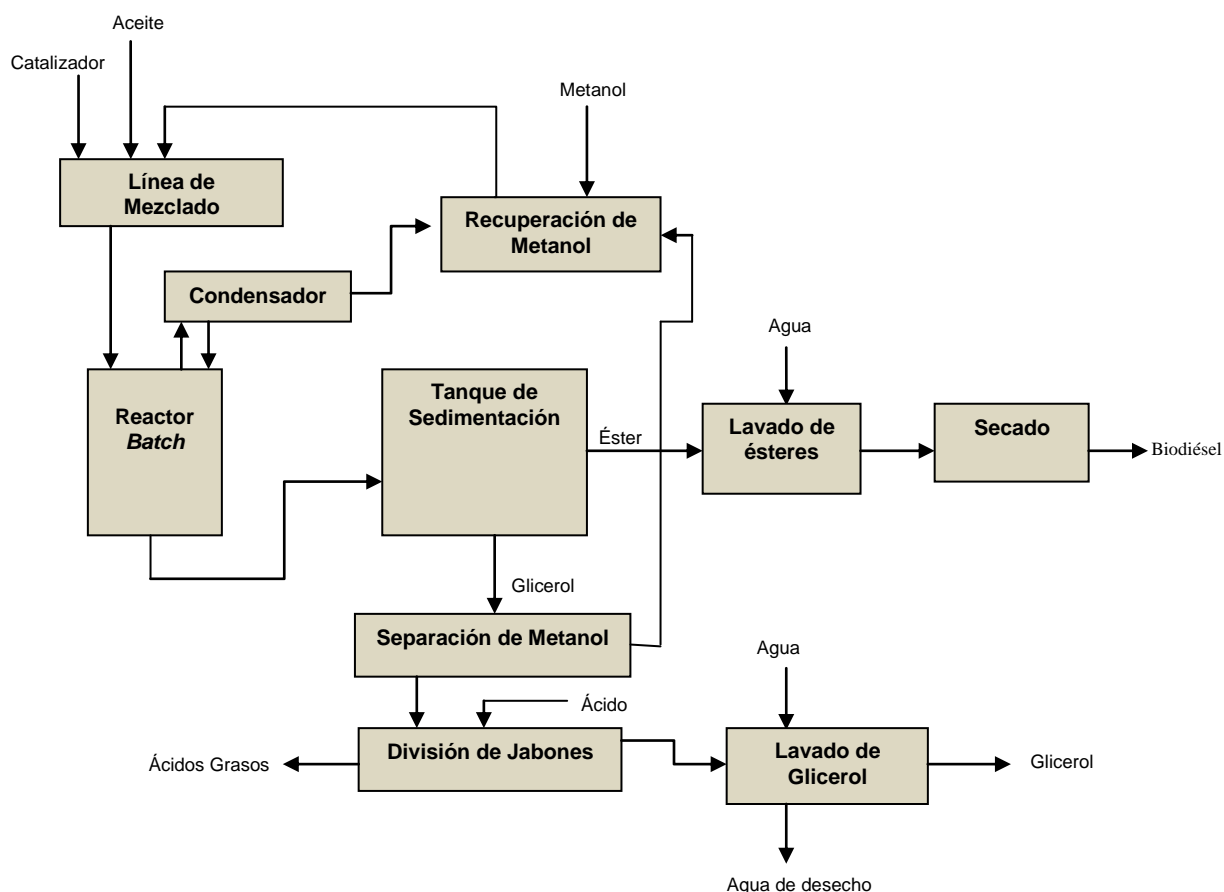


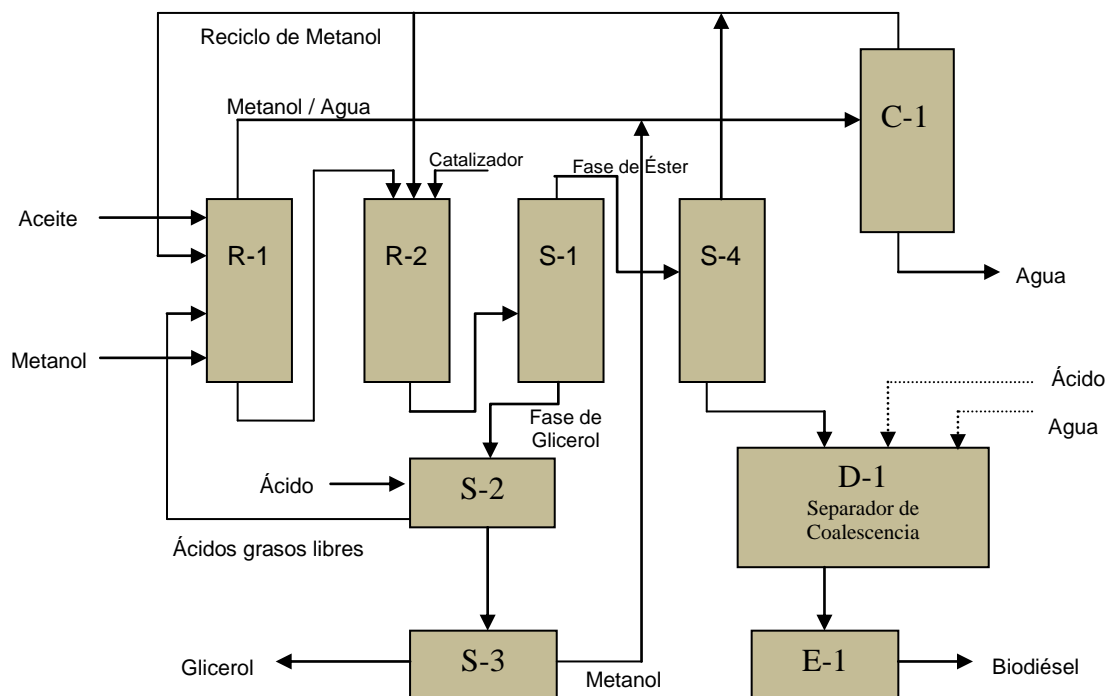
Figura 2.10 Producción de biodiésel por medio de un proceso *Batch*.

## 2.7.2 Procesos catalíticos continuos

La figura 2.11 muestra un esquema conceptual de un proceso continuo trabajando a baja presión, el cual es capaz de procesar una alimentación con una gran cantidad de ácidos grasos libres, como aceites vegetales no refinados. Por esta razón en el primer reactor la esterificación de los ácidos grasos libres se hace presente, preferiblemente en un aparato de destilación reactiva con catalizador sólido (Fukuda y Kondo, 2001).

El monto de los ácidos grasos libres se debería reducir por debajo del 1%, pero preferiblemente, por debajo del 0.50%. Después, la reacción de transesterificación continúa en la unidad R2. Un catalizador homogéneo es entonces utilizado. La conversión debería ser por ende más alta, en general arriba del 98.50%. Para asegurar alto rendimiento en monoésteres y mínimas cantidades de mono/ di/ triglicéridos se deben emplear como mínimo dos reactores en serie con separación intermedia de glicerol. La mezcla de separación es después sometida a separación de fases en ésteres crudos y glicerol en la unidad S1. La separación puede tomar lugar por decantación o centrifugación. La fase de glicerol es tratada con ácido para remoción de jabones y recuperación de ácidos grasos libres. Luego de ello, el metanol se recupera por evaporación y es reciclado. Los ésteres crudos siguen la ruta de separación del metanol en la unidad S4, la neutralización del catalizador, así como el acondicionamiento del biodiésel para lavado y secado (Friedman y Pryde, 1998).

El balance de materia se cierra con la recuperación del exceso de metanol de la solución acuosa por medio de destilación.



**Figura 2.11** Producción de biodiésel por medio de un proceso catalítico continuo (Sorín y Alexandre, 2008).

### 2.7.3 Procesos supercríticos

La esterificación en condiciones supercríticas ha sido estudiada inicialmente como un método para resolver el problema de la miscibilidad del aceite en metanol que esconde la cinética en condiciones normales. De cualquier modo, las condiciones de presión y temperatura son severas y necesitan de equipo especial. Recientes investigaciones muestran que el rendimiento real puede ser reducido por degradación termal del biodiésel. Por esta razón, incrementar la temperatura y presión de la reacción es altamente deseable (Kiwjaroun y col., 2009).

Además, la adición de un co-solvente en combinación con propiedades supercríticas parece ser un medio eficiente para reducir significativamente la temperatura. Por ejemplo, el aceite de soya puede ser convertido junto con el metanol a biodiésel con 98% de rendimiento utilizando propano. Resultados similares han sido reportados con dióxido de carbono en una relación molar de 0.10 con respecto al metanol. La tabla 2.6 muestra las propiedades críticas obtenidas para diferentes radios molares de metanol/ aceite, comenzando con 6, correspondiente al límite inferior de solubilidad y terminando con 42, el valor práctico más alto registrado en experimentos de laboratorio.

**Tabla 2.6** Propiedades críticas de metanol/aceite de coco para diferentes relaciones molares obtenidas por experimentación a nivel laboratorio.

Propiedades	Metanol	Aceite de Coco	R=6	R= 12	R=24	R=42
$T_c$ °C	239.50	606.80	395.90	345.90	305.80	282.20
$P_c$ atm	79.90	6.20	37.20	50.30	61.70	68.40
$V_c$ l/mol	118.00	2.37	0.33	0.22	0.22	0.22

Debido a la ausencia de catalizador, los procesos de flujo empleando tecnología supercrítica se vuelven mucho más simples, pero a cambio la manufactura del equipo se vuelve más demandante, por lo que la integración energética efectiva se hace necesaria (Vélez y col., 2010).

## 2.7.4 Hidrólisis y Esterificación

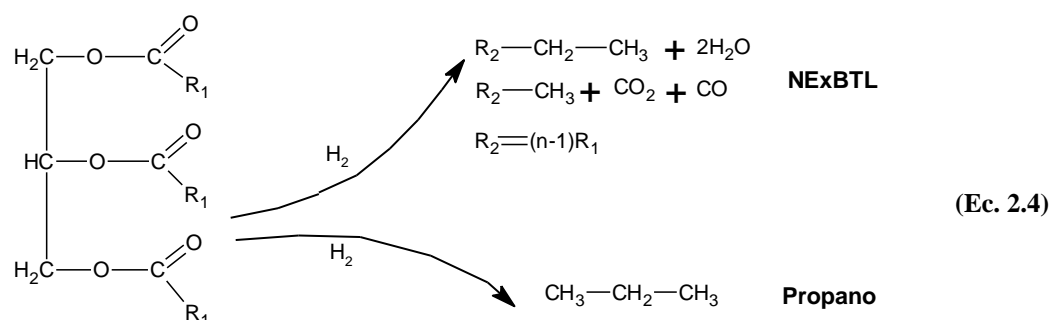
Los procesos simples de manufactura podrían consistir en un primer paso en la hidrólisis de triglicéridos y separando después los ácidos grasos seguidos por esterificación empleando la tecnología robusta de un catalizador sólido heterogéneo. Ventajas significativas podrían ser la extracción de ácidos grasos de gran valor de la fuente de lípidos, para así obtener una alta pureza en glicerol.

## 2.7.5 Procesos enzimáticos

Las reacciones de transesterificación pueden ser catalizadas por enzimas. La más utilizada en la actualidad es la lipasa. La reacción toma lugar a presión normal y temperaturas entre 50 y 55 grados centígrados, con bajo consumo de energía. El rendimiento de la metanólisis depende de varios factores como la temperatura, pH, tipo de microorganismo que produce la enzima, el uso de co-solventes, etc. De cualquier modo, los bajos rendimientos de metil ésteres y el muy largo tiempo de reacción hace que los procesos enzimáticos no sean competitivos en la actualidad (Moreira y Victor, 2007).

## 2.7.6 Hidropirólisis de triglicéridos

Un mecanismo con fundamento químico diferente para la conversión de bio-triglicéridos a combustible es la hidrogenación seguida por pirólisis en presencia de un catalizador. Este proceso es mostrado en la ecuación 2.4:

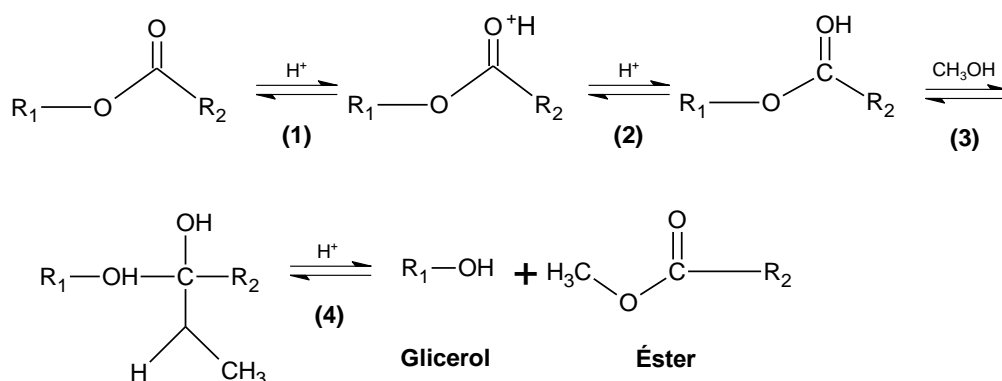


El combustible producido es esencialmente una mezcla de hidrocarburos de cadena larga llevados por ésteres de cadena larga. Después la alimentación es valorada, incluyendo glicerol convertido a propano. Es lógico que el combustible resultante tenga propiedades de combustión superiores comparados con los ésteres del biodiésel, así como un número de cetano mayor (84 a 99 de éste comparado con un valor entre 47 y 52 para el biodiésel B100). Por estas razones este producto es ocasionalmente llamado biodiésel de “segunda generación”. De cualquier modo, este proceso implica la disposición de fuentes de hidrógeno de bajo costo, como también equipo más caro y sofisticado.

## 2.8 CINÉTICA Y CATÁLISIS PARA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

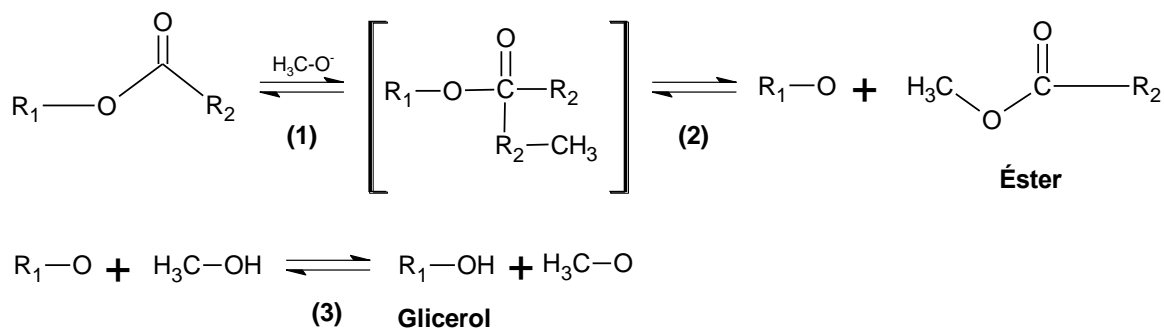
### 2.8.1 Catálisis homogénea

La catálisis homogénea todavía permanece empleada hoy en día debido a que asegura tecnología simple y robusta, así como también tasas de reacción altas. Aunque también ofrece desventajas importantes económicas y ambientales. Para la producción de biodiésel por transesterificación pueden ser utilizadas ambos tipos de catálisis, básica y ácida, pero la básica resulta mucho más eficiente dado sus bajos tiempos y temperaturas de reacción. La diferencia entre ambas puede ser explicada por el mecanismo de reacción mostrado en las figuras 2.12 y 2.13:



**Figura 2.12.** Mecanismo de transesterificación de catálisis ácida.





**Figura 2.13.** Mecanismo para la transesterificación con catálisis básica (Demirbass, 2008).

En el primer mecanismo (catálisis ácida), el primer paso consiste en la activación del triglicérido por protonación en el grupo CO donde el oxígeno es más activo, seguido por la formación de complejos carbocatiónicos. Por ataque nucleofílico con metanol se forma un complejo de carbono tetraédrico el cual al perder el protón se descompone nuevamente en ésteres grasos de metilo y diglicéridos. La metanólisis procede similarmente con diglicéridos y monoglicéridos. Se puede observar que si hay agua presente producirá ácidos grasos por hidrólisis y como consecuencia decrecerá el rendimiento de ésteres grasos. Por esta razón la concentración de agua en los triglicéridos debe ser reducida abajo del 0.50%.

Una consideración importante que se debe tomar en cuenta al momento de elegir la catálisis homogénea ácida es que, a pesar de ofrecer la ventaja de no tener jabones como producto secundario resultado de las reacciones de saponificación de los ácidos grasos libres, los ácidos concentrados no pueden ser introducidos al reactor con relaciones mínimas de metanol debido a que esta acción tendría como consecuencia una descomposición de los ácidos grasos de cadena larga en otros de cadena corta afectando las variables de calidad del biocombustible producido (Siti y col., 2005). Además de ello, se debe hacer hincapié en que los procesos que trabajan con catalizadores ácidos requieren de tiempos de reacción muchas veces mayores a los requeridos con la catálisis homogénea básica con rendimientos menores a esta última debido a la velocidad de las etapas intermedias presentes en el mecanismo de reacción (Alcántara y col., 2000).

Una forma de mejorar el proceso de la catálisis ácida con rendimientos aceptables es incrementar la relación metanol/aceite introducida al proceso (Zheng y col., 2006). Sin embargo, se debe recordar también que el mayor gasto de energía ocupado durante el mismo lo lleva precisamente la etapa de recuperación del metanol no reaccionante y cantidades tan grandes de este alcohol en dicho proceso pueden resultar en un balance energético negativo.

La catálisis básica envuelve un mecanismo completamente distinto. La especie activa en este caso es el alcóxido, llamado metóxido. Este puede ser producido in situ por reacción del metanol con el hidróxido liberando agua. El metóxido puede ser introducido como pre-procesamiento desde un alcohol y un metal alcalino. En este caso, la ausencia de agua favorece la tasa de reacción, para después pasar a un pos tratamiento. El primer paso consiste en un ataque nucleofílico del metóxido al grupo carbonilo para dar lugar a la formación de un complejo carboaniónico tetraédrico. Después, este complejo en transición se descompone en ésteres grasos y anión diglicerol, el cual reacciona con una molécula de alcohol reformando las especies catalíticas. Las otras etapas de transesterificación toman lugar de manera similar. El proceso de reacción global es controlado por el equilibrio químico.

Como se mencionaba anteriormente, la tasa de reacción de catálisis básica comparada a la ácida es mucho mayor en tres órdenes de magnitud (Gemma y col., 2006, Feiyan y col., 2006). La transesterificación de triglicéridos con metanol a ésteres grasos de metilo implica tres etapas de reacción pasando por la formación de un diglicérido y un monoglicérido intermedios. Para cada etapa la constante de equilibrio puede ser expresada como la relación entre las reacciones directa e inversa.

Es por lo anterior que, a pesar de que la catálisis homogénea básica envuelve una reacción secundaria de saponificación, los tiempos de retención para obtener rendimientos por encima del 95% no suelen pasar de una hora (Ramadha y col., 2005, Shashikant y Raheman, 2005). Además de ello, la saponificación puede ser reducida en forma

considerable al utilizar aceites refinados con un bajo contenido de ácidos grasos libres (Fröhlich y Rice, 2005).

### **2.8.2 Catálisis heterogénea**

El reemplazo de catalizadores homogéneos por catalizadores sólidos presenta ventajas económicas y tecnológicas obvias. Por esta razón, una considerable investigación se desarrolla en esta área. Una primera aplicación recae en las reacciones de esterificación (Soares y col., 2008). Aquí, los catalizadores sólidos con carácter ácido pueden ser utilizados, como las zeolitas, resinas de intercambio iónico, óxidos de metales sulfatados, fibras de carbón sulfatadas, etc., sin embargo, solo una pequeña parte de estas pueden ser utilizadas para los fines propuestos.

La segunda área de catálisis heterogénea en la manufactura de biodiésel es la reacción de transesterificación. Aquí nuevamente los catalizadores básicos exhiben mucha más actividad que los catalizadores ácidos, pero encontrar catalizadores efectivos es todavía un gran problema. Algunos óxidos de metales sólidos como el Magnesio y el Zinc pueden ser utilizados directamente pero actúan principalmente por medio de un mecanismo homogéneo, produciendo una gran cantidad de jabones o gliceratos. Una variedad de catalizadores sintéticos basados en óxidos de metales alcalinotérreos (Ca, Mg, Zn, Sn) han sido ampliamente estudiados pero su robustez y actividad resultan ser insuficientes (Hancock y Mackinson, 1983, Rothenberg y col., 2005). Como se mencionó anteriormente, se ha reportado una satisfactoria aplicación industrial en catálisis heterogénea básica, pero no ha sido confirmada por otros estudios.

## **2.9 ASPECTOS ECONÓMICOS DEL BIODIÉSEL**

El mayor factor económico considerado con respecto a la entrada de costos en la producción de biodiésel es principalmente la materia prima, que representa cerca del 80% del total de costos de operación. Otros costos importantes son la mano de obra, el metanol y el catalizador que deben ser agregados al proceso. En algunos países las estaciones de

servicio venden el biodiésel más barato que el diésel convencional. El costo del biodiésel varía dependiendo de la materia prima, ubicación geográfica, diversidad en la producción de cultivos de una estación a otra, el precio del petróleo crudo y otros factores, lo que lo hace dos veces más caro que el diésel de petróleo. Sin embargo, para algunos países, dicho costo se ve compensado con las ventajas ambientales que éste biocombustible ofrece y con la insuficiencia de recursos fósiles en su territorio para la producción de combustibles derivados del petróleo.

La mayoría del biodiésel hoy en día es producido principalmente de aceite de soya, metanol y catálisis alcalina. El metanol es preferido debido a que su precio se encuentra por debajo del precio del etanol (Graboski y McCormick, 1998). El alto precio del aceite de soya como uso alimenticio hace de la producción de biodiésel un reto difícil de superar. Sin embargo, existen grandes cantidades de aceite de bajo costo (como desechos de restaurantes y grasas animales) que pueden ser transformados para este propósito. El problema del procesado de estos aceites es su alto contenido de ácidos grasos libres que no pueden ser convertidos a biocombustible por catálisis básica (Canakci y Van Gerpen., 2001).

Existen muchos trabajos acerca de la evaluación económica de los sistemas de producción de biodiésel utilizando simuladores como Hysis (Apostolakou y col., 2009) y modelos matemáticos (Hass y col., 2009). Sin embargo, todos los estudios coinciden en que el costo total depende de la materia prima utilizada, capacidad de planta y tipo de catalizador utilizado durante su transformación (Lee y col., 2011, Carvalho y col., 2011).

## **CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA**

El desarrollo del presente trabajo fue llevado a cabo en dos etapas (teórica y experimental), mismas que han permitido un análisis detallado del proceso de producción de biodiésel a partir de las materias primas propuestas y un acercamiento a los costos de procesamiento y mantenimiento de cada una de ellas. Dichas etapas fueron consideradas debido a la gran dependencia existente entre ambas dado que se complementan entre sí para dar un acercamiento real al sistema estudiado y se detallan a continuación.

### **3.1 FASE EXPERIMENTAL**

#### **3.1.1 Extracción y purificación de aceites**

Sin duda, una de las etapas que mayor importancia tiene en el modelado de un sistema de producción de biodiésel es el tratamiento de la materia prima con la cual se trabaja, ya que de las etapas que conformen el proceso de extracción y refinación dependerán los rendimientos obtenidos de cada una de ellas (Demirbass, 2008). Existen diferentes formas de extracción de aceites en las semillas con las cuales se está trabajando. Sin embargo, se ha demostrado que para las semillas en cuestión una mezcla de métodos físicos y químicos permitirá una extracción segura y casi completa del aceite requerido obteniendo así el mayor provecho posible de la materia prima utilizada (Berchmans y Shizuko, 2008; Raheman y col., 2007).

La extracción de aceites a nivel laboratorio se realizó utilizando una mezcla de ambos métodos. La semilla seca se pesó y fue pasada por un proceso de ablandado de la cáscara utilizando para ello un baño de agua caliente a 90 °C. Posteriormente fue llevada a una etapa de triturado que permitió la reducción del tamaño de partícula hasta un máximo de 2 mm y fue secada en un vaso de precipitado con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de humedad posible de la biomasa utilizando para ello un horno de secado a 110° C. Luego de que la semilla estuvo completamente seca y que no presentó decremento en el peso por pérdida de humedad, se realizó una extracción en un proceso por lotes sin agitación durante 8 horas utilizando para ello hexano en una relación v/w = 2 (tasa que es

generalmente utilizada en los procesos industriales de extracción de aceites) que permitió sustraer el aceite de interés. La fase líquida fue filtrada posteriormente con un papel filtro #20 para eliminar las partículas sólidas que pudiera haber en el mismo. Después de ello la solución fue sometida a destilación a vacío en un rotavapor con la finalidad de extraer el hexano remanente y dejar solamente el aceite en estudio para finalmente someterlo a una etapa de secado en un horno a 110 °C por lapsos de 1 hora con el propósito de reducir la humedad hasta que se mantuvo un peso constante. Dichas extracciones se hicieron hasta que no hubo recuperación de aceite en la biomasa residual, que fue secada y enviada a examinar por medio de análisis bromatológico con el objetivo de conocer sus propiedades nutrimentales. Posteriormente se tomó el peso del aceite recuperado y se dividió entre el peso inicial de la semilla seca para obtener así el rendimiento de esta, mismo que se encuentra reportado en la sección de resultados. Como último paso, los aceites extraídos fueron analizados por cromatografía de gases para conocer su composición de ácidos grasos siguiendo la metodología explicada en el apéndice A-I.

### **3.1.2 Blanqueado de los aceites**

El proceso de blanqueado se realizó como etapa posterior a la extracción de aceite utilizando para ello una tierra blanqueadora en una proporción w/w de 0.30% para la palma africana y 1.20% para la canola. Dicho proceso se llevó a cabo a 120 °C con agitación constante de 350 rpm con el propósito de eliminar la tonalidad fuerte de color presente en cada uno de los aceites.

Esta etapa se realiza con la finalidad de observar bien la separación de fases posterior a la reacción de transesterificación en la producción de biodiésel y de eliminar el colorante que pueda llevar el aceite vegetal.

### **3.1.3 Estudio del impacto de las variables principales de reacción en el sistema**

Debido a la complejidad de los sistemas catalíticos continuos de producción de biodiésel en escala industrial y a la enorme cantidad de variables que pueden afectar la

pureza del producto terminado se hizo necesaria la experimentación a nivel laboratorio para determinar cuáles de los factores involucrados en la producción son los que influyen de manera más significativa dentro del sistema. Se debe recordar también que independientemente de la tecnología utilizada para producir este biocombustible el corazón de la misma será siempre la etapa de reacción dado que de la cantidad de productos formados y de la concentración de los mismos en la corriente de salida dependerán las etapas subsecuentes al reactor tales como la purificación de productos y subproductos y el tratamiento de las corrientes residuales.

Es por esto último que la etapa experimental se centró principalmente en el estudio de las variables que afectan en mayor medida a la reacción de transesterificación de los aceites propuestos (puros y en mezcla) y a la búsqueda de los valores de las mismas que permitan obtener los mayores rendimientos posibles.

De la experiencia general en investigación sobre producción de biodiésel por medio de catálisis homogénea básica se sabe que, a pesar de ser diferentes materias primas, la tasa de reacción de los diversos aceites vegetales se encuentra principalmente influida por 3 factores determinantes en el proceso que pueden modificar fuertemente los rendimientos obtenidos durante el mismo (Meneghetti y col., 2006). Dichos factores son la relación de entrada catalizador/ aceite, el exceso de metanol introducido al sistema y la temperatura a la cual se lleva a cabo la transesterificación. Por lo anterior, la metodología seguida en la determinación de las mejores condiciones de alimentación al reactor en un proceso catalítico continuo fue:

**a) Determinación de la relación w/w de catalizador que permite el mayor rendimiento posible**

En esta etapa de la experimentación se realizó un análisis estadístico de la relación w/w de hidróxido de sodio que permitiera obtener la mayor cantidad posible de biodiésel utilizando una relación molar metanol / aceite de 5/1 haciendo uso de la siguiente fase experimental: En un matraz Erlenmeyer se pesaron 50 gramos totales de los aceites propuestos (en el caso de las mezclas se pesó el equivalente a la

proporción establecida de cada uno en peso, 40% canola o girasol y 60% palma que juntos dieran 50 gramos) y se llevaron hasta una temperatura de 30 °C. Por otro lado se pesó el metanol necesario para cumplir con una proporción molar de 5 respecto del aceite y las cantidades necesarias de NaOH para cumplir con relaciones w/w desde 0.50% hasta 1.50% para posteriormente ser disueltas en el metanol con el fin de formar el metóxido. Una vez que el aceite estuvo a la temperatura de reacción especificada anteriormente se agregó el metóxido y se mantuvo agitación constante de 900 rpm durante un lapso de 10 min. Una vez terminado, el producto se pasó a un embudo de separación con el propósito de recuperar la fase ligera. Ya que esta última fue recuperada se lavó utilizando una sílica comercial (TRISIL ®) a una temperatura de 90 °C con agitación constante de 700 rpm y presión de vacío de 20 mmHg que permitió la eliminación de los jabones formados por la reacción del catalizador con los ácidos grasos libres y la eliminación del metanol y agua presentes en la fase ligera. Posteriormente el producto fue filtrado y pesado para finalmente multiplicar el peso del producto obtenido por 100 y dividido entre el peso inicial de aceite con la finalidad de obtener el rendimiento para cada una de las concentraciones de catalizador. Cada nivel de la variable se realizó por duplicado y se analizó por medio de una ANOVA simple a un nivel de significancia del 99%. Una vez hecho esto y dependiendo del rechazo o aceptación de la hipótesis nula (No hay diferencia significativa entre la relación de catalizador utilizada para la producción de biodiésel) se realizaron contrastes ortogonales para obtener los niveles entre los cuales no hubiera diferencia significativa en el rendimiento y se utilizaron para probar el efecto de la relación molar metanol/aceite en la misma variable de respuesta.

#### **b) Determinación de la relación molar metanol / aceite que permite el mejor rendimiento en la etapa de transesterificación**

En esta etapa del análisis se hizo un estudio acerca del impacto que tiene la relación molar metanol / aceite en el rendimiento obtenido de biodiésel procedente de la reacción en cuestión (transesterificación) de los aceites propuestos. La metodología utilizada fue la misma que la descrita en la determinación de la relación w/w de



catalizador, con la diferencia de que se tomaron solamente 2 niveles de NaOH y se pesó la cantidad de metanol necesaria para cumplir con diferentes relaciones molares del mismo, mismas que se muestran para cada aceite en la sección de resultados. Nuevamente para cada nivel de catalizador con los distintos niveles de metanol se realizaron pruebas por duplicado y, una vez lavado y purificado el biodiésel, se registraron los pesos de producto final obteniendo como variable de salida el rendimiento.

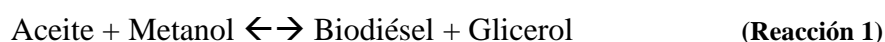
Ya con los datos registrados de la experimentación con distintos niveles de alcohol se realizó un análisis de varianza de dos factores y las pruebas de contrastes ortogonales necesarias con un nivel de significancia del 99% para determinar la relación w/w de catalizador y la relación molar metanol / aceite que permitieran el mayor rendimiento posible de este biocombustible probándose éstas condiciones en un estudio posterior para determinar el efecto de la temperatura de reacción sobre la variable estudiada.

### **c) Determinación del efecto de la temperatura de reacción sobre los sistemas estudiados**

Una vez que ya han sido probados los efectos del catalizador y de la relación molar metanol / aceite sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación se procedió a analizar el impacto de una última variable en dicha experimentación. Bien conocido es que la temperatura del sistema afecta directamente a la constante de velocidad de cualquier reacción. Sin embargo, es necesario realizar un estudio que permita determinar cuál es el nivel de significancia de esta variable sobre las reacciones en particular que se están estudiando. Por ende, ya que se han especificado las variables anteriores (entrada de materia prima), se procedió a realizar dicho análisis siguiendo la metodología propuesta en el inciso “d” con la finalidad de obtener una cinética aparente que permita conocer el impacto de la variable en cuestión sobre la cinética. Los ANOVAS para cada una de las variables y los rendimientos obtenidos de cada una en las materias primas analizadas se encuentran en la sección de resultados.

#### **d) Obtención de una cinética aparente para la reacción de transesterificación de las materias primas analizadas**

Es una de las fases experimentales en las que se debe poner más cuidado ya que, para cuestiones de simulación en diseño de plantas, una buena cinética permitirá también mayor exactitud en los volúmenes de los equipos presentes en el proceso estudiado. Por esta razón, se hizo necesario plantear un sistema de 2 reacciones en paralelo que son las que están presentes al momento de comenzar la agitación. Dichas reacciones son:



Una forma viable de obtener una cinética aparente cuando no se cuente con análisis cromatográfico ya implementado y validado es utilizando la técnica del peso seco. El uso de ésta técnica tiene validez por el hecho de que, para el estudio de un proceso de producción de biodiésel a gran escala, el interés de cada producto se centra en la concentración de cada componente de reacción a nivel global y no en su composición química específica. Es decir, en un sistema de producción de este tipo, la importancia radica en la cantidad de metil ésteres que se obtienen del reactor y no en la composición de un metil éster en específico, así como es más importante saber la cantidad de jabones producidos de manera total y no la concentración de un cierto jabón. Además de ello, esta técnica permite conocer la concentración de los productos derivados de los *n* isómeros correspondientes a ciertos ácidos grasos en su totalidad (lo cual no es una tarea sencilla mediante cromatografía). La confiabilidad en la reproducción de ésta metodología a nivel experimental puede verse reforzada con los datos obtenidos para cada una de las materias primas en cuestión y que son mostrados en la sección de resultados.

Es importante recordar que aunque la agitación del sistema sea suspendida, la reacción seguirá ocurriendo debido a la presencia de catalizador. Es por ello que para garantizar un mejor acercamiento a la cinética estudiada, dicho catalizador debe ser neutralizado evitando así que la reacción siga llevándose a cabo.

---

Con el objetivo de ejemplificar bien el procedimiento seguido para obtener los datos cinéticos en cada materia prima, se describirán a continuación cada uno de los pasos realizados durante el desarrollo de las pruebas experimentales.

- Se sabe que las reacciones de neutralización entre un ácido y una base se llevan a cabo de manera completa formando como productos una sal y agua. Tomando esto como base se pesó una cantidad de ácido clorhídrico estequiométricamente igual a la cantidad inicial de NaOH ( $w_{cl}$ ) necesaria para llevar a cabo la reacción de transesterificación y se diluyó con agua para formar una solución al 10% de ácido. La masa de agua con que se diluyó el ácido concentrado fue registrada como  $w_{a1}$ . Posteriormente se preparó el metóxido pesando las cantidades necesarias en cada caso de metanol ( $w_{m1}$ ) e hidróxido de sodio ( $w_{h1}$ ), mismas que fueron registradas minuciosamente.
- Se tomaron 2 vasos de precipitado y se sometieron a secado hasta peso constante. Posteriormente se registró el peso de ambos y fueron macados como fase ligera y fase pesada respectivamente.
- Se pesó la cantidad necesaria de metanol e hidróxido de sodio para realizar la preparación del metóxido, así como de cada uno de los aceites estudiados y se sometieron a calentamiento hasta alcanzar la temperatura obtenida de la experimentación. Una vez que dicha temperatura se logró estabilizar se agregó el metóxido correspondiente y comenzó la agitación iniciando en ese momento la toma de tiempo por medio de un cronómetro.
- Ya que se hubo cumplido el tiempo especificado para cada una de los experimentos en cuestión, la reacción fue detenida al agregar la solución de ácido clorhídrico al 10% sobre la mezcla analizada. Luego de ello, dicha mezcla fue vertida a un embudo de separación con el objetivo de realizar la separación de fases.
- Después de que las fases fueron separadas, se vertieron cada una en los vasos de precipitado previamente sometidos a peso constante y se registró el peso y volumen de cada una con la fase correspondiente para posteriormente ser llevadas a calentamiento en un horno de secado a 75 °C por lapsos de 1 hora con el propósito de separar el metanol no reaccionante y el exceso de ácido clorhídrico en ellas hasta

alcanzar nuevamente un peso constante. La pérdida de peso obtenida de este paso es registrada como  $w_{m2}$ .

- Luego de que la totalidad de metanol y ácido clorhídrico en exceso fue completamente removida, los vasos de precipitado junto con las fases presentes en ellos son sometidos a un segundo secado en un horno a 110 °C por lapsos de 1 hora hasta peso constante nuevamente con el objetivo de remover la totalidad de agua formada por el sistema de reacciones. Una vez que este propósito es alcanzado se registra la pérdida de peso en esta etapa como  $w_{a2}$ .
- Debido a que la sal formada por la neutralización del catalizador es insoluble en ausencia de agua, ésta se precipita en el fondo del vaso de precipitado de la fase pesada. Es en este momento cuando puede realizarse una separación de la sal del resto de la fase y esta última es vertida en un nuevo vaso de precipitado previamente secado y pesado. El vaso de precipitado anterior es secado en su totalidad y la cantidad de sal formada es registrada como  $w_{s1}$ .
- Tomando como base lo mencionado al principio de la descripción metodológica de obtención de la cinética aparente, se realizan los cálculos estequiométricos de acuerdo a la cantidad de sal formada para saber las cantidades de ácido clorhídrico que reaccionó para formar dicha cantidad de sal y el agua formada como producto de la neutralización. Estas cantidades son registradas como  $w_{c2}$  y  $w_{a3}$  respectivamente.
- La cantidad de metanol no reaccionante se determina de acuerdo a:

$$w_{met} = w_{m2} - w_{c2} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Y la cantidad de agua formada por la saponificación es calculada por medio de:

$$w_{agua} = w_{a2} - w_{a1} - w_{a3} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

- Posteriormente se pesa la cantidad necesaria de sílica (TRISIL) y se realizan lavados a las fases para remover de ellas los jabones formados. Debido a que dicha sílica actúa absorbiendo los ésteres de sodio, es posible entonces separar dichos jabones del resto de las fases por medio de un papel filtro # 42 previamente pesado.

La diferencia de pesos entre el papel filtro seco y después del filtrado se registra como  $w_{p1}$ .

- A la diferencia obtenida del paso anterior se le resta la cantidad inicial de sílica introducida para poder así obtener el peso total de los jabones formados en el tiempo examinado.
- Ya que han sido removidos los componentes de las fases, éstas se dejan enfriar a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas con el propósito de dejar sedimentar los ácidos grasos no reaccionantes presentes en cada una de ellas (los ácidos grasos sedimentan con una textura similar a la de la manteca). Luego de ello, se separa de la fase pesada el glicerol y se pesa registrando la cantidad total de glicerol formada en ese tiempo. Así mismo, de la fase ligera se separa el biodiésel formado del resto de los ácidos y se registra su peso como total de biodiésel. La suma de pesos entre los ácidos grasos encontrados en ambas fases se registra como masa total de grasa no reaccionante.
- Finalmente se calcula la concentración de cada uno de los componentes separados de ambas fases de acuerdo a:

$$C_i = \frac{W_i}{V_T} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Dónde:

$C_i$  = concentración del componente i en la mezcla

$W_i$  = masa total del componente i separado

$V_T$  = Volumen total de la mezcla.

La secuencia de pasos descrita anteriormente se realiza para diferentes tiempos de reacción y para 2 temperaturas distintas con la finalidad de encontrar la energía de activación y el factor de frecuencia de cada una de las materias primas en estudio y para cada una de las reacciones propuestas. Dichas constantes ayudarán a obtener un acercamiento más real del sistema analizado.

---

### **3.1.4 Determinación experimental de las variables de calidad del producto y comparación con los estándares de la norma ASTM D6751**

Es la etapa que comprende el último paso de la fase experimental. Una vez que se han determinado cuales son las mejores condiciones de reacción, la cinética seguida por cada materia prima y los mejores rendimientos es necesario asegurarse de que el biodiésel producido cumpla con las normas de calidad exigidas para que pueda ser competitivo. Debido al clima y situación geográfica de México, se tomará como base de comparación la norma ASTM D6751 para asegurar que el producto obtenido es de calidad. Las variables principales que exige la norma son la estabilidad a la oxidación, contenido de agua, acidez, índice de yodo y contenido de jabones, mismas que fueron analizadas en los productos de acuerdo a las técnicas reportadas en los apéndices A-II a A-VI.

Una vez realizados los análisis correspondientes de calidad y que el producto hubo cumplido con ellos, con la finalidad de obtener la relación de energía producida / consumida en la fase simulada se determinó experimentalmente el calor correspondiente a cada una de las muestras de biodiésel obtenido utilizando para ello una bomba calorimétrica. El procedimiento de operación y toma de resultados en este equipo se explica a detalle en el apéndice A-VII.

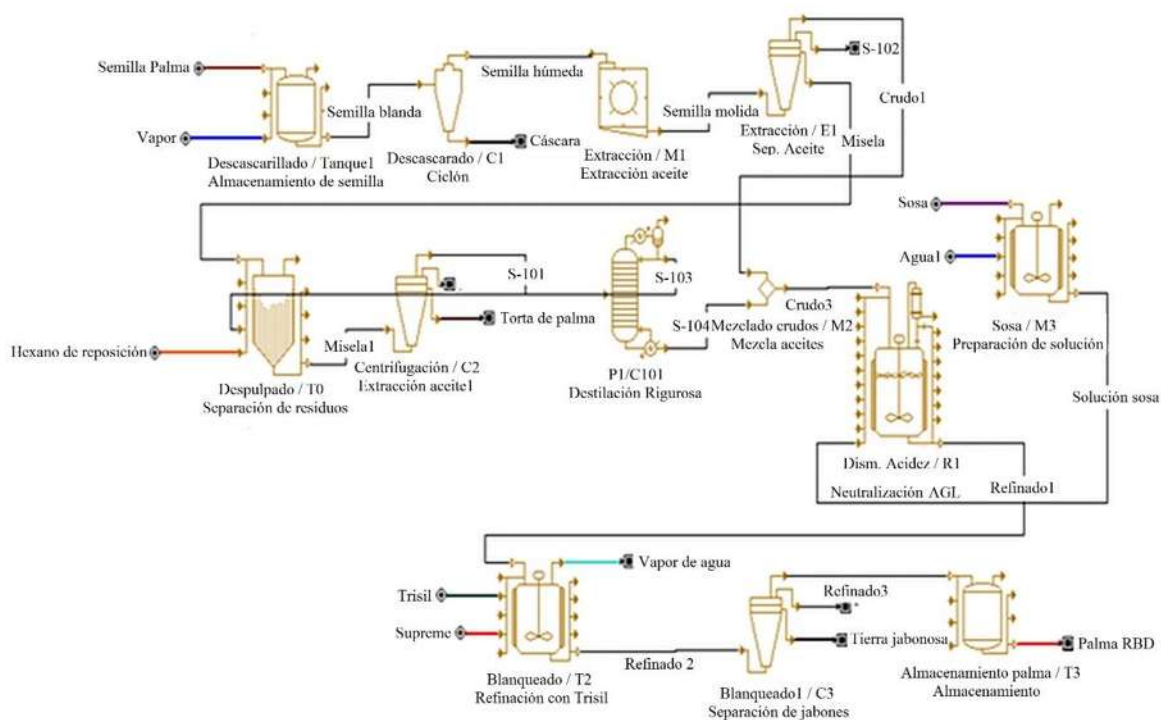
## **3.2 FASE SIMULADA**

La segunda etapa de desarrollo global del proyecto la compone la simulación del proceso de producción de biodiésel. Una vez que la experimentación ha sido cumplida, se proyectan cada uno de los pasos realizados a nivel laboratorio hacia una escala industrial por medio de un simulador especializado en diseño de procesos como lo es Super Pro Designer 8.5® (SPD), utilizando para ello las condiciones de reacción y purificación encontradas en la fase experimental.

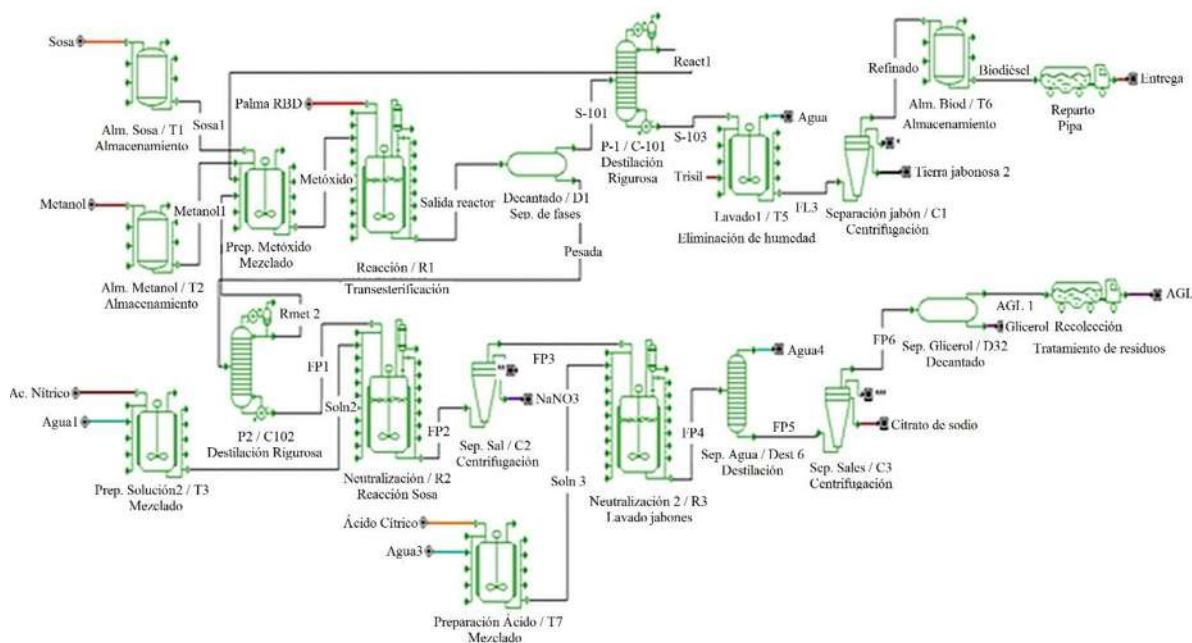
Para realizar dichas simulaciones se debe resaltar que algunos de los componentes existentes en las corrientes de flujo del proceso (como los ácidos grasos y metil ésteres derivados de ellos) que se utilizaron durante las corridas son sustancias que no se manejan convencionalmente en su forma pura y, por ende, no existen dentro de la base de datos de

SPD. Por ende fue necesario de dar de alta y manipular dichos componentes dentro de la base de datos de este simulador. El proceso de apertura del programa, registro de componentes, así como la información utilizada para cada uno de ellos se explica con detalle en los apéndices AVIII al AXIII.

Una vez que ya han sido dados de alta dichos componentes y que se ha creado el diagrama de flujo correspondiente, se procede a manipular las condiciones de operación de los equipos y resolver los balances de materia y energía. El diagrama de flujo utilizado durante este estudio fue dividido en 2 partes. La primera es la correspondiente a la extracción y refinación de aceite y la segunda es la transformación de estas grasas en biocombustible. Dichos diagramas de flujo se muestran en las figuras 3.1 y 3.2 respectivamente.



**Figura 3.1.** Proceso de extracción y refinación de aceite para las materias primas analizadas.



**Figura 3.2.** Proceso de producción de biodiésel a partir de los aceites estudiados.

Tal y como se puede observar en las figuras 3.1 y 3.2, las materias primas siguen el mismo proceso de extracción de aceites, así como de transformación a biodiésel. Las diferencias principales estriban en las cantidades de material utilizado para el lavado y purificación de los aceites a procesar.

En la figura 3.1, el proceso comienza con un ablandado de la cáscara de las semillas por medio de vapor. Posteriormente el agua condensada se filtra para dejar la semilla húmeda que es enviada a una etapa de triturado y centrifugado con la finalidad de extraer la mayor parte del aceite contenido. Luego de ello, la biomasa restante es sometida a una extracción con hexano para obtener el máximo rendimiento posible del aceite remanente. Después de esto se realiza un centrifugado para separar el aceite y hexano de la biomasa restante. El hexano se separa en una unidad de destilación y se recircula al proceso. El aceite restante se refina con NaOH para disminuir su acidez formando jabones hasta dejarla en condiciones de contenido de ácidos grasos libres casi nulas. Ya que esto se ha cumplido los jabones y el agua se remueven del proceso por medio de sílica y el aceite se clarifica con una tierra blanqueadora, misma que se remueve posteriormente junto con los jabones para dejar como producto principal el aceite refinado.



En el siguiente diagrama de flujo (Figura 3.2), el aceite entra a la unidad de reacción para unirse al metóxido previamente preparado. Las fases se separan en una unidad de decantación y se tratan por separado. La fase ligera se somete a una destilación con la finalidad de remover el metanol no reaccionante. Luego los jabones formados se remueven por medio de sílica, el agua se evapora en la misma etapa aprovechando la temperatura de remoción (95 °C y presión de 85 mmHg) y el biodiésel se envía a las unidades de reparto del producto.

La fase pesada también se somete a separación del metanol no reaccionante. Posteriormente el catalizador se neutraliza con un ácido diluido previamente preparado (cuya concentración depende del ácido utilizado) y la sal se remueve del sistema por filtración. Los jabones restantes se neutralizan con una solución de ácido cítrico para devolverlos a su forma de ácidos grasos libres dejando como subproducto citrato de sodio y agua. Luego de ello el agua se remueve por destilación y el citrato por filtración para pasar por último a una etapa de decantación en la cual los ácidos grasos libres se separan de la glicerina formada terminando así el proceso.

La elección del tipo de proceso se realizó en base a diferentes factores técnicos tales como tipo de catálisis, tipo de alcohol a utilizar y tiempos de reacción aproximados requeridos para cada transesterificación. Este proceso continuo simulado se escogió tomando en cuenta las temperaturas a las cuales se llevaron a cabo las reacciones a nivel laboratorio y al tipo de catálisis estudiada, ya que un sistema de destilación reactiva o por hidropirólisis de triglicéridos involucran temperaturas de reacción elevadas que pudieran favorecer la formación de jabones al utilizar una base como catalizador. Lo anterior deriva en un aumento de productos indeseables y, por tanto, menor rendimiento de biodiésel producido.

### **3.2.1 Especificaciones económicas de los procesos estudiados**

Una vez que el proceso anterior ha sido explicado a detalle, un segundo paso es mostrar las especificaciones económicas que se tomaron en cuenta al momento de realizar las simulaciones ya que de ellas dependerá en gran medida el acercamiento a una buena inversión inicial de la planta sugerida. Recordando entonces que los costos involucrados en

el diseño de planta en su mayoría corresponden a la materia prima, los costos de la misma utilizada durante los procesos se señalan en la tabla 3.1:

**Tabla 3.1.** Precios de materia prima utilizados en el comparativo de alternativas.

Corriente	Precio (USD)
Metanol ( $l^{-1}$ )	0.65
Hidróxido de sodio grado industrial ( $Kg^{-1}$ )	1.12
Ácido nítrico ( $l^{-1}$ )	0.56
Nitrato de sodio ( $Kg^{-1}$ )	2.48
Glicerol ( $l^{-1}$ )	1.79
Biodiésel ( $l^{-1}$ )	1.02
Semilla de Girasol ( $Kg^{-1}$ )	0.41
Semilla de Palma Africana ( $Kg^{-1}$ )	0.13
Semilla de Colza ( $Kg^{-1}$ )	0.41
Torta de Girasol ( $Kg^{-1}$ )	0.20
Torta de Palma ( $Kg^{-1}$ )	0.15
Torta de Colza ( $Kg^{-1}$ )	0.18
Ácido cítrico ( $Kg^{-1}$ )	2.98
Citrato de sodio ( $Kg^{-1}$ )	3.07
Hexano ( $l^{-1}$ )	1.57
Tierra Blanqueadora ( $Kg^{-1}$ )	0.50
Sílica ( $Kg^{-1}$ )	2.48

No menos importante es mencionar los costos de mano de obra involucrados en cada uno de los equipos de proceso. Para realizar este paso se investigaron los sueldos que podrían ser pagados a 4 diferentes puestos laborales asignados a las plantas en cuestión, los cuales se presentan en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Puestos y salarios base tomados en cuenta para el análisis de costo de mano de obra de los procesos simulados en SPD.

Puesto	Salario ( USD / h)
Obrero	1.45
Supervisor	3.50
Gerente	9.54
Analista químico	2.80

Por último, un factor determinante en la elección del lugar de construcción de una fábrica industrial es el político-social ya que dependiendo del lugar elegido serán también los impuestos, inflación y demás factores económicos que influirán fuertemente en las utilidades anuales de la planta, las que a su vez determinarán el tiempo en el cual se

recupera la inversión inicial y se comienzan a generar utilidades. Estas variables fueron tomadas de los libros “Diseño de Procesos en Ingeniería Química (Jiménez, 2003)” e “Ingeniería de Costos y Administración de Proyectos (Ahuja y Walsh, 2007)”. Se tomó entonces una depreciación en línea recta a 15 años para los equipos del proceso, tasa de inflación del 4.30% anual (de acuerdo al valor promedio de esta variable en México durante los últimos años), valor de salvamento de los equipos equivalente al 5% de la inversión inicial en ellos (misma que fue calculada en base a las dimensiones de los equipos y al costo del material de construcción de cada uno) y valores de índices de mantenimiento e instalación de unidades de proceso para estimación de inversión inicial, entre otros.

## **CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la investigación para las tres materias primas seleccionadas (palma africana, colza y girasol) trabajándose de manera independiente y en mezclas binarias al 60% w/w de palma, así como una discusión de su posible uso en la fabricación de biocombustible.

Los análisis se han realizado conforme a la metodología explicada en el capítulo 3 y los resultados de estos se muestran tanto para la parte experimental como para la simulada.

### **4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL POSIBLE USO DE PALMA AFRICANA (*elaeis guineensis*) COMO MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL**

#### **4.1.1 Resultados de fase experimental para la determinación de composición del aceite y variables de reacción involucradas**

La fase experimental, como ya se explicó en la sección anterior (metodología), tuvo como objetivos principales el de realizar un análisis de composición de los aceites extraídos (Tabla 4.1), así como examinar el impacto de cada relación de entrada de materia prima sobre el rendimiento de biodiésel obtenido. Para ello fue utilizado un cromatógrafo de gases con detector FID a 240 °C y una columna empacada de sílica gel de 200 metros con un flujo total de 120.0 l/h, mientras que el flujo total de la purga de *septum* oscilaba entre 2.0 y 3.0 l/h, para posteriormente realizar un estudio de las variables principales de reacción sobre el sistema analizado y obtener una posible cinética de las reacciones propuestas con las mejores condiciones de operación. Para ello se realizó como primer paso la reacción a temperatura de 30 °C y 10 min de agitación con diferentes relaciones w/w de catalizador obteniéndose así los rendimientos dados en la tabla 4.2.

**Tabla 4.1.** Composición de ácidos grasos contenidos en el aceite de palma extraído.

Ácido graso	Composición %
Láurico	0.44
Mirístico	2.33
Palmítico	41.53
Esteárico	4.74
Oleico	38.22
Linoleico	12.59
Linolénico	0.15

**Tabla 4.2** Rendimientos obtenidos de la transesterificación de palma a diferentes relaciones peso de catalizador.

Relación % w/w de NaOH utilizada							
0	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.0
No hay reacción	62.30	72.40	87.45	92.10	83.05	75.57	65.52
	67.50	70.80	86.38	90.60	80.48	76.12	64.70

El análisis estadístico de estos datos se realiza ahora por medio de un ANOVA (tabla 4.3) utilizando  $\alpha=0.01$  tomando como hipótesis:

$$H_0: \mu_0 = \mu_{0.40} = \mu_{0.50} = \mu_{0.60} = \mu_{0.70} = \mu_{0.80} = \mu_{0.90} = \mu_{1.0}$$

$H_1$ : Al menos una  $\mu$  es diferente

**Tabla 4.3** Análisis de varianza para el estudio del impacto de catalizador sobre aceite de palma.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculada
Catalizador	1,274.60	6	212.43	41.95
Error	35.45	7	5.06	
Total	1,310.05	13		

$$F_{0.01,6,7} = 7.19$$

Por tanto existe una evidencia significativa de que la relación de catalizador que entra al sistema influye de manera importante dentro del mismo.

Ya que se ha probado la influencia del catalizador en la reacción es importante saber el conjunto de datos entre los cuales se encuentra la significancia, lo cual se hace por medio de contrastes ortogonales. De nueva cuenta se establecen 2 pares de hipótesis a probar:

$$H_0: \mu_{0.60} + \mu_{0.70} = \mu_{0.40} + \mu_{0.50} + \mu_{0.80} + \mu_{0.90} + \mu_{1.0}$$

$$H_1: \mu_{0.60} + \mu_{0.70} \neq \mu_{0.40} + \mu_{0.50} + \mu_{0.80} + \mu_{0.90} + \mu_{1.0}$$

$$H^2_0: \mu_{0.60} = \mu_{0.70}$$

$$H^2_1: \mu_{0.60} \neq \mu_{0.70}$$

Se calculan los contrastes y suma de cuadrados de ellos para probar las hipótesis anteriores y se realiza el ANOVA correspondiente obteniendo así la tabla 4.4:

**Tabla 4.4** Análisis de varianza para el estudio por contrastes de catalizador para palma africana.

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F calculada</b>
C <sub>1</sub>	853.98	1	853.98	168.64
C <sub>2</sub>	19.67	1	19.67	3.88
Error	35.45	7	5.06	
Total	1,310.05			

$$F_{0.01,1,7} = 12.25$$

Por lo tanto, se demuestra que la significancia de los resultados se encuentra entre los tratamientos con 0.60 y 0.70 y que no existe diferencia significativa entre éstos.

A pesar de que los resultados muestran que no existe diferencia significativa entre ambos tratamientos (0.60 y 0.70) y que los mejores rendimientos por simple inspección se alcanzarían con la última concentración de catalizador (0.70), es necesario resaltar que no se continuó haciendo experimentación con esta relación de peso debido a que el estudio realizado a esta demostró que tiene una viscosidad de  $7.50 \text{ mm}^2 / \text{s}$ , la cual es significativamente mayor al límite especificado por la norma ASTM D6751. Por lo tanto, la experimentación con la relación de entrada de metanol al sistema se realizó únicamente con la relación w/w de catalizador de 0.60% obteniéndose así los rendimientos que se muestran en la tabla 4.5.

**Tabla 4.5** Rendimientos obtenidos de la transesterificación de palma a diferentes relaciones molares de metanol.

<b>Relación molar de metanol (CH<sub>3</sub>OH) utilizada</b>				
<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>15</b>
87.45	84.00	76.90	65.80	54.65
86.38	83.50	75.40	67.20	52.20

Se realiza ahora el análisis de varianza (tabla 4.6) correspondiente a las siguientes hipótesis:

$$H_0: \mu_5 = \mu_6 = \mu_7 = \mu_8 = \mu_{15}$$

$H_1$ : Al menos una  $\mu$  es diferente

**Tabla 4.6** Análisis de varianza para el estudio de metanol sobre la reacción de palma con relación w/w de catalizador de 0.6%.

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F calculada</b>
Metanol	1487.87	4	371.96	320.938
Error	5.79	5	1.1590	
Total	1493.67	9		

$$F_{0.01,4,5} = 11.39$$

Se demuestra claramente que el metanol también tiene un impacto fuerte en la transesterificación del aceite de palma. Nuevamente se requiere realizar prueba de contrastes para observar donde se encuentra la significancia con los pares de hipótesis:

$$H_0: \mu_5 + \mu_6 = \mu_7 + \mu_8 + \mu_{15}$$

$$H_1: \mu_5 + \mu_6 \neq \mu_7 + \mu_8 + \mu_{15}$$

$$H_0: \mu_5 = \mu_6$$

$$H_1: \mu_5 \neq \mu_6$$

Para probar dichas hipótesis se realizó entonces el ANOVA mostrado en la tabla 4.7.

**Tabla 4.7** Análisis de varianza para el estudio contrastes de metanol en palma africana.

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F calculada</b>
C <sub>1</sub>	957.52	1	957.52	826.16
C <sub>2</sub>	10.02	1	10.02	8.64
Error	5.79	5	1.16	

$$F_{0.01,1,5} = 16.26$$

Por lo tanto se demuestra que las relaciones molares de 5 y 6 difieren fuertemente de las demás pero no difieren entre ellas, por lo que cualquiera de estas dos concentraciones puede ser utilizada sin diferencias estadísticamente significativas en el rendimiento obtenido. Probado esto, se procede ahora a determinar la influencia de la temperatura sobre la transesterificación de palma africana tomando una relación w/w de catalizador igual a 0.60% y una relación molar de metanol /aceite igual a 5.

Para realizar la determinación de ésta última variable es necesario encontrar primero el efecto de ella en la cinética del sistema de reacciones propuesto en la sección 3.1. Los resultados obtenidos acerca de la cinética de reacción de acuerdo a la metodología mencionada en 3.1.3.4 son mostrados a continuación con el objetivo de determinar el impacto que tiene la temperatura en el sistema.

Las tablas 4.2 a 4.7 muestran la importancia del análisis estadístico de las relaciones de metanol y catalizador utilizadas en la reacción con el fin de seleccionar una de las múltiples opciones de alimentación al reactor que son factibles de ser aplicadas. Los rendimientos obtenidos utilizando una relación w/w de hidróxido de sodio / aceite de 0.60% y una relación molar de metanol/ aceite de 5 tienen un valor promedio de 87% a 30 °C y 30 minutos de reacción. Este valor es superior al obtenido utilizando catálisis heterogénea ácida (79.60% y 83.30% con relaciones molares de metanol de 8, tiempos de reacción de 3 horas, relaciones de catalizador de 3 y 6 y temperaturas entre 127°C y 190 °C, respectivamente [Kansedo y col., 2009, Fei y col., 2010]), pero menor a los rendimientos proporcionados por la catálisis heterogénea básica (89.23% y 91.07% con periodos de reacción entre 2.0 y 9.72 h, relaciones molares de metanol de 11.43 y 15, tasas porcentuales de catalizador entre 3% y 6% w/w y temperaturas de 60°C y 65°C, respectivamente [Hameed y col., 2009, Noiroj y col., 2009]). Un valor similar al rendimiento proporcionado por el catalizador en cuestión (87%) es reportado con el uso de la cadena de *Aspergillus Níger* después de 72 horas de reacción a 40 °C (Xiao y col., 2010).



#### 4.1.2 Obtención de una cinética aparente para la producción de biodiésel por medio de aceite de palma africana

Con la finalidad de realizar un estudio de simulación que permitiera un acercamiento real al sistema propuesto, se determinaron experimentalmente a nivel laboratorio las concentraciones de los diferentes componentes presentes para tiempos de reacción específicos de acuerdo a los pasos señalados en la sección 3.1.3 tomando como referencia 2 temperaturas distintas (40 y 50 grados centígrados). Los datos obtenidos de estos ensayos se muestran en las figuras 4.1 y 4.2, respectivamente.

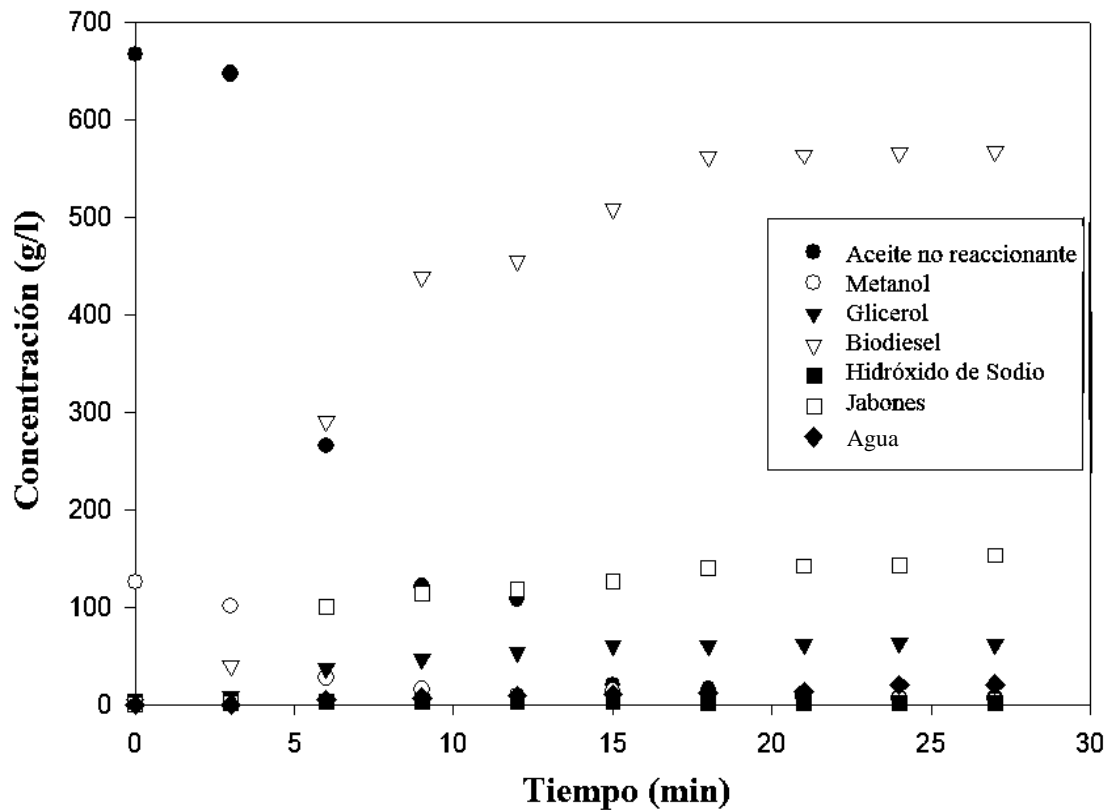


Figura 4.1 Concentraciones obtenidas de la reacción de palma africana para diferentes tiempos a 40°C.

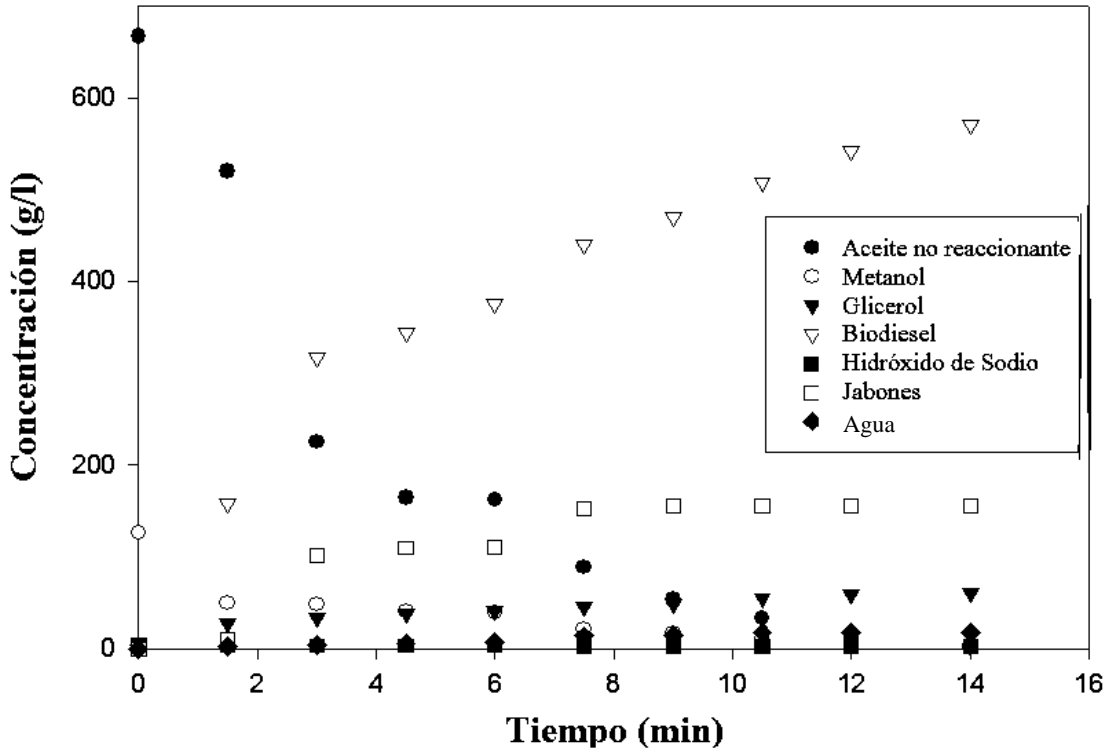


Figura 4.2 Concentraciones obtenidas de la reacción de palma africana para diferentes tiempos a 50°C.

La información mostrada en las figuras 4.1 y 4.2 fue posteriormente analizada con el objetivo de definir los parámetros cinéticos que mejor la pudieran describir. Se tomó entonces como base la velocidad de desaparición del aceite no reaccionante de acuerdo a la ecuación 4.1 propuesta por Darnoko y Cheryan (2000):

$$\frac{-dC_a}{dt} = K_1 C_a C_b + K_3 C_a C_e - K_2 C_c C_d - K_4 C_f C_g \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Dónde:

$C_a$  = Concentración de aceite no reaccionante

$C_b$  = Concentración del metanol

$C_c$  = Concentración de glicerol formado

$C_d$  = Concentración de Biodiésel formado

$C_e$  = Concentración de catalizador

$C_f$  = Concentración de jabones

$C_g$  = Concentración de agua

$K_1$  = Constante cinética de formación de biodiésel

$K_2$  = Constante cinética inversa de formación de biodiésel

$K_3$  = Constante cinética de formación de jabones

$K_4$  = Constante cinética inversa de formación de jabones

Los datos anteriores fueron analizados utilizando el método diferencial para los tiempos mencionados y el correspondiente peso molecular de los componentes presentes obteniendo de esta manera los valores de las constantes cinéticas mostrados en la tabla 4.8, las cuales tienen un coeficiente de correlación del 99.80%.

**Tabla 4.8** Constantes cinéticas del sistema, obtenidas por método diferencial para las temperaturas estudiadas en palma africana.

Temperatura	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
40 °C	0.41	1.28	34.74	3.04
50 °C	6.98	13.21	1084.27	18.79

Y cuyas unidades son:

$$K_1 = 1 / \text{mol}_{\text{metanol}} \text{ hr}$$

$$K_2 = 1 \text{ mol}_{\text{aceite}} / \text{mol}_{\text{glicerol}} \text{mol}_{\text{biodiésel}} \text{ hr}$$

$$K_3 = 1 / \text{mol}_{\text{hidróxido}} \text{ hr}$$

$$K_4 = 1 \text{ mol}_{\text{aceite}} / \text{mol}_{\text{agua}} \text{mol}_{\text{jabones}} \text{ hr}$$

Ya que dichos valores han sido calculados y verificados contra los datos experimentales para las 2 temperaturas especificadas, se procede a realizar entonces el cálculo de la energía de activación y factor de frecuencia correspondiente a cada una de las constantes cinéticas encontradas de acuerdo a las ecuaciones 4.2 y 4.3 respectivamente, obteniendo de esta forma los valores mostrados en la tabla 4.9.

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_1 - T_2)} \left[ \ln \frac{K_1}{K_2} \right] \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$A = \frac{K}{e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

**Tabla 4.9** Energías de activación y factores de frecuencia correspondientes a las constantes cinéticas encontradas para transesterificación de palma africana.

Reacción	Energía de activación [=] KJ/mol	Factor de frecuencia
1 Directa	238.33	6.50 E 35
1 Inversa	196.32	1.99 E 29
2 Directa	289.49	1.88 E 46
2 Inversa	153.29	3.14 E 22

Los factores de frecuencia y energías de activación presentadas en la tabla 4.9 son superiores a los encontrados bajo condiciones supercríticas ( $A = 1.62 \cdot 10^5$ ,  $E_a = 56.10$  KJ / mol para temperaturas entre 150 °C y 200 °C y presiones de 140-190 atm según Anusan y col., 2011). Sin embargo, los valores reportados en la literatura fueron obtenidos solamente para la constante directa  $K_1$ , es decir, para el paso de aceite y metanol a glicerol y metil ésteres, sin tomar en cuenta la reacción de saponificación ni la reacción inversa de la metilación. Los datos cinéticos anteriores muestran que la reacción de saponificación es inevitable e incrementa su velocidad a medida que se aumenta la temperatura en el sistema. Sin embargo, no se realizó experimentación con valores de temperatura por encima de los 65° C debido a que con este catalizador homogéneo básico puede verse favorecida una producción excesiva de ésteres de sodio por transesterificación de los triglicéridos contenidos en el aceite, disminuyendo así la cantidad del producto de interés obtenido.

#### 4.1.3 Comprobación de variables de calidad del biodiésel obtenido a partir de aceite de palma

Cuando el efecto de las variables más importantes en las reacciones propuestas ha sido estudiado, no menos importante es conocer los parámetros que el producto debe cumplir en el caso de realizarse una producción a gran escala. La norma ASTM D6751 marca los límites entre los cuales se deben encontrar dichos parámetros de calidad. Estas pruebas se realizaron para el producto fabricado de acuerdo a lo establecido en los apéndices AII a AVII y los resultados obtenidos de ellas se muestran en la tabla 4.10.

Así pues, como se observa en la tabla 4.10, el producto obtenido con las condiciones de entrada propuestas es un biocombustible factible de ser escalado industrialmente ya que cumple con las normas establecidas de calidad para el mismo.

**Tabla 4.10.** Especificaciones de calidad del biodiésel de palma fabricado.

Estándar	Norma ASTM D6751		
	Palma	Límite inferior	Límite Superior
$\rho$ a 15 °C [=] Kg / m <sup>3</sup>	855.82	....	....
$\nu$ a 40 °C [=] mm <sup>2</sup> / s	4.78	<b>1.90</b>	<b>6</b>
Estabilidad a la Oxidación [=] h	20.01	<b>3</b>	....
Contenido de agua [=] mg / Kg	237.70	....	<b>500</b>
Acidez [=] mg KOH / g	0.15	....	<b>0.50</b>
Índice de yodo	52.30	....	....
Contenido de jabones [=] ppm	0	....	<b>0</b>

#### 4.1.4 Análisis energético del proceso de producción de biodiésel utilizando aceite de palma africana

Una vez probadas las condiciones de calidad y relaciones de entrada de materia prima a nivel laboratorio, se procedió a realizar un análisis simulado de la cantidad de energía obtenida durante el proceso de producción de biodiésel contra la cantidad consumida durante el mismo utilizando los diagramas mostrados en las figuras 3.1 y 3.2, con la finalidad de demostrar que dicha relación es mayor a 1 (es decir, que se está produciendo más energía de la que se consume) alimentando al proceso palma africana como materia prima. La base de cálculo tomada como alimentación para fines comparativos con otras semillas fue de 10.0 ton/hr. La tabla 4.11 muestra la cantidad de energía consumida por el proceso completo, obtenida por medio de simulación (desde la extracción de aceite hasta la etapa de reparto del biodiésel fabricado) y dividida en los principales servicios que la requieren.

**Tabla 4.11.** Requerimientos energéticos del proceso de producción de biodiésel utilizando palma africana.

Tipo de servicio	Energía consumida en Kcal/h
Calentamiento y enfriamiento	2,365,615.34
Potencia de maquinaria	1,142,473.37
Total	3,508,077.72

La cantidad de energía producida por el proceso se conoce multiplicando el flujo de salida de biodiésel y glicerol por la capacidad calorífica de cada uno de ellos, respectivamente. Para conocer este último dato fue necesario realizar la determinación

calorimétrica del producto siguiendo la metodología explicada en el apéndice AVII, obteniendo de esta manera un valor de  $C_p$  para el biodiésel de palma igual a 9,416.41 Kcal/Kg, mientras que la glicerina reporta un calor de combustión de 18,050.00 KJ/Kg (UAkron.edu). Estos datos fueron utilizados para el cálculo de la energía producida resultando en un valor total de proceso de 21, 331,290.68 Kcal/h.

Lo anterior permite demostrar que tan solo el flujo producido de biocombustible permite sopesar 6.08 veces la energía consumida durante su manufactura. Esto asegura que el proceso propuesto es técnicamente factible.

## **4.2 RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR MEDIO DE UNA MEZCLA DE ACEITES DE PALMA AFRICANA Y GIRASOL**

### **4.2.1 Resultados de fase experimental para la determinación de las relaciones de catalizador y metanol utilizadas en la transesterificación de una mezcla de aceites de palma y girasol**

Una vez que la producción de biodiésel por transesterificación de aceite de palma africana ha sido estudiada, es de vital importancia conocer el impacto que ejerce la adición de un aceite externo a la reacción analizada. Puesto que la disponibilidad de materia prima para este fin en México se encuentra limitada por la cantidad de terreno sembrado y las condiciones climatológicas de cada región, se hace necesario optimizar el uso de posibles semillas con la finalidad de minimizar el costo de producción y maximizar el volumen manufacturado de dicho biocombustible, encontrando de esta forma que el valor óptimo de éstas variables se obtiene al tratar 73.50% de palma africana y 26.50% girasol (Santibáñez y col., 2011). Tomando en cuenta el rendimiento promedio obtenido de aceite para cada materia prima, se realizó experimentación utilizando mezclas de aceites al 40% w/w de girasol (el cual fue analizado por cromatografía y cuya composición es mostrada en la tabla 4.12) y 60% w/w palma. Los datos experimentales de rendimiento obtenido variando la

relación w/w de catalizador y el ANOVA correspondiente a dichos datos se encuentran en las tablas 4.13 y 4.14 respectivamente, tomando como hipótesis:

$$H_0: \mu_0 = \mu_{0.25} = \mu_{0.50} = \mu_{0.75} = \mu_1 = \mu_{1.50}$$

$H_1$ : Al menos una  $\mu$  es diferente

**Tabla 4.12.** Composición de ácidos grasos contenidos en el aceite de girasol estudiado.

Ácido graso	Composición %
Palmítico	16.92
Estearico	73.62
Oleico	3.26
Linoleico	6.20

**Tabla 4.13.** Rendimientos obtenidos de la transesterificación de la mezcla de aceites de palma y girasol a diferentes relaciones peso de catalizador.

Relación % w/w de NaOH utilizada					
0	0.25	0.50	0.75	1	1.50
No hay reacción	29.28	71.10	89.00	82.54	14.60
	45.04	70.28	83.02	78.40	11.80

**Tabla 4.14** Análisis de varianza para el estudio del impacto de catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y girasol.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculada
Catalizador	7,781.24	4	1,945.31	62.80
Error	154.89	5	30.98	
Total	7,936.14	9		

$$F_{0.01,4,5} = 11.39$$

Existe entonces evidencia significativa de que los tratamientos aplicados difieren entre sí y que la cantidad de catalizador aplicada afecta significativamente el rendimiento de biodiésel obtenido.

Nuevamente se realiza un comparativo por contrastes ortogonales para identificar el punto de diferencia entre datos con los siguientes pares de hipótesis, obteniendo de esta manera los resultados mostrados en la tabla 4.15.

$$H_0: \mu_{1.0} + \mu_{0.75} = \mu_{1.50} + \mu_{0.25} + \mu_{0.50}$$

$$H_1: \mu_{1.0} + \mu_{0.75} \neq \mu_{1.50} + \mu_{0.25} + \mu_{0.50}$$

$$H^*_0: \mu_{1.0} = \mu_{0.75}$$

$$H^*_1: \mu_{1.0} \neq \mu_{0.75}$$

**Tabla 4.15** Análisis de varianza para el estudio por contrastes de catalizador para la mezcla de aceites de palma y girasol.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculada
C <sub>1</sub>	4,414.92	1	4,414.92	142.52
C <sub>2</sub>	30.69	1	30.69	0.99
Error	154.89	5	30.98	
Total	7,936.14			

$$F_{0.01,1,5} = 16.26$$

Por lo tanto, se demuestra con un nivel de significancia del 0.01 que los tratamientos con 0.75% y 1% difieren de los demás y no difieren entre sí.

Ya establecido lo anterior se procedió a realizar experimentación variando el exceso de metanol introducido al sistema y analizando los rendimientos encontrados obteniendo de esta forma los datos mostrados en las tablas 4.16 y 4.17 respectivamente. Dicho análisis fue necesario debido a que la adición del aceite de girasol al de palma africana forma una mezcla de ácidos grasos con una viscosidad y densidad diferentes al del refinado inicial (Palma), lo que podría impactar en la facilidad de mezclado del aceite y metóxido para llevar a cabo la reacción de transesterificación (Shashikant y Raheman, 2005).

**Tabla 4.16** Rendimientos obtenidos para el estudio de impacto de metanol sobre la mezcla de aceites de palma y girasol.

Relación de catalizador % w/w	Relación molar de metanol (CH <sub>3</sub> OH) utilizada			
	5	15	25	35
0.75	89.00	81.84	77.30	76.20
	83.02	78.84	75.42	81.64
1.0	82.54	75.28	70.74	74.72
	78.40	73.08	71.16	75.70



**Tabla 4.17** Análisis de varianza para el estudio de impacto de metanol y catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y girasol.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculada
Catalizador	108.36	1	108.36	17.16
Metanol	190.42	3	63.47	10.05
Interacción	3.30	3	1.10	0.17
Error	50.51	8	6.31	
Total	352.59	15		

$$F_{0.01,1,8} = 11.26$$

$$F_{0.01,3,8} = 7.59$$

Con lo anterior se demuestra que tanto el catalizador como la cantidad de metanol introducida al sistema afectan de manera significativa el rendimiento obtenido de la reacción. Nuevamente se realiza un comparativo de tratamientos por medio de contrastes ortogonales para determinar dónde se encuentra la significancia con el siguiente conjunto de hipótesis:

Para el catalizador:

$$H_0: \mu_{1.0} = \mu_{0.75}$$

$$H_1: \mu_{1.0} \neq \mu_{0.75}$$

Para el exceso de metanol:

$$H_0: \mu_5 = \mu_{15} + \mu_{25} + \mu_{35}$$

$$H_1: \mu_5 \neq \mu_{15} + \mu_{25} + \mu_{35}$$

El ANOVA que describe mejor la tendencia de estos datos por comparativo de contrastes ortogonales es mostrado en la tabla 4.18.

**Tabla 4.18** Análisis de varianza para el estudio de contrastes ortogonales de metanol y catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y girasol.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculada
C <sub>1</sub> (Catalizador 0.75% vs 1%)	108.36	1	108.36	17.16
C <sub>2</sub> (Metanol 5 vs 15,25 y 35)	157.54	1	157.54	24.95
Error	50.51	8	6.31	

$$F_{0.01,1,8} = 11.26$$

Se demuestra que existe una diferencia significativa entre los rendimientos obtenidos utilizando la relación de metanol de 5 y los demás tratamientos aplicados, así como una diferencia entre los tratamientos de 0.75% y 1.0% de catalizador, respectivamente. Los rendimientos de biodiésel observados en ésta experimentación son similares a los obtenidos de trabajos anteriores utilizando cada una de estas materia prima por separado (Fröhlich y Rice, 2005, Gemma y col., 2006).

#### 4.2.2 Análisis cinético de la producción de biodiésel por medio de una mezcla de aceites de palma africana y girasol

Una vez que se hubieron obtenido las relaciones de catalizador/aceite y metanol/aceite que mostraron un efecto significativo en el rendimiento obtenido de biocombustible después de haber llevado a cabo la transesterificación de la mezcla propuesta de palma y girasol, se llevó a cabo el seguimiento de las concentraciones de cada componente respecto del tiempo siguiendo la metodología explicada en la sección 3.1.3. Éste paso se hizo necesario para determinar el impacto que tienen los cambios en la composición de ácidos grasos de la mezcla sobre la cinética de las reacciones presentes en ellas (metanólisis y saponificación). La tabla 4.19 presenta de manera ordenada los ácidos grasos presentes en la mezcla palma-girasol por número de carbonos en su cadena alquílica, así como sus incrementos o decrementos al compararse con la composición de los mismos en la palma africana sola expresados en porcentaje.

**Tabla 4.19** Modificación en la composición inicial de ácidos grasos con la adición de aceite de girasol al aceite de palma africana.

Ácido graso	Palma	Mezcla PG	Modificación (%)
Láurico	0.44	0.26	40.00 decremento
Mirístico	2.33	1.40	40.00 decremento
Palmítico	41.53	31.69	23.70 decremento
Esteárico	4.74	32.29	581.20 incremento
Oleico	38.22	24.24	36.50 decremento
Linoleico	12.79	10.15	20.60 decremento
Linolénico	0.15	0.09	40.00 decremento

Como puede observarse en la tabla 4.19, con la adición del aceite de girasol al aceite de palma, la composición final se vio afectada con un decremento en todos los ácidos grasos con excepción del ácido esteárico, el cual se incrementó significativamente en un 581% debido a su alta proporción en el aceite de girasol (Tabla 4.12). Así pues, tomando como referencia los datos obtenidos en la sección 4.2.1, se realizó la transesterificación de esta mezcla a diferentes tiempos de reacción utilizando para ello una relación molar de metanol/aceite igual a 5, así como una relación w/w de catalizador aceite del 1.0% a 40°C y 50°C. Los resultados obtenidos de dicha experimentación son mostrados en las figuras 4.3 y 4.4, respectivamente.

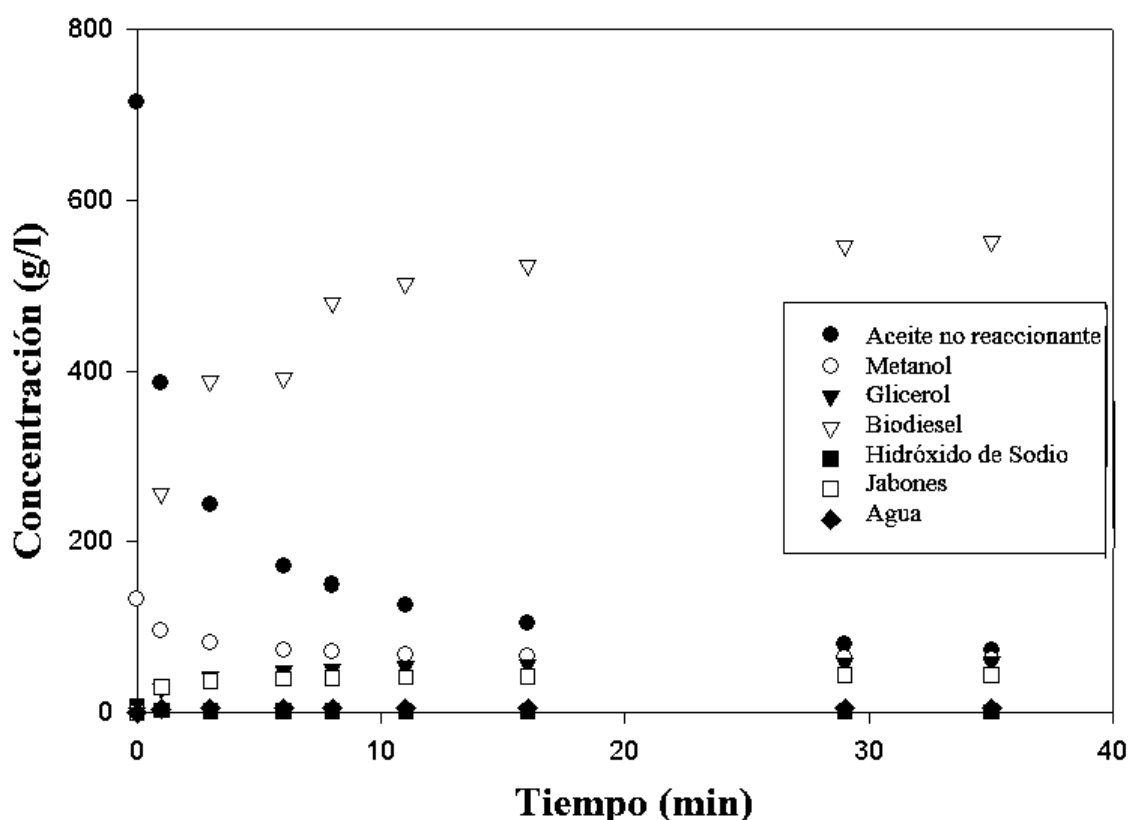
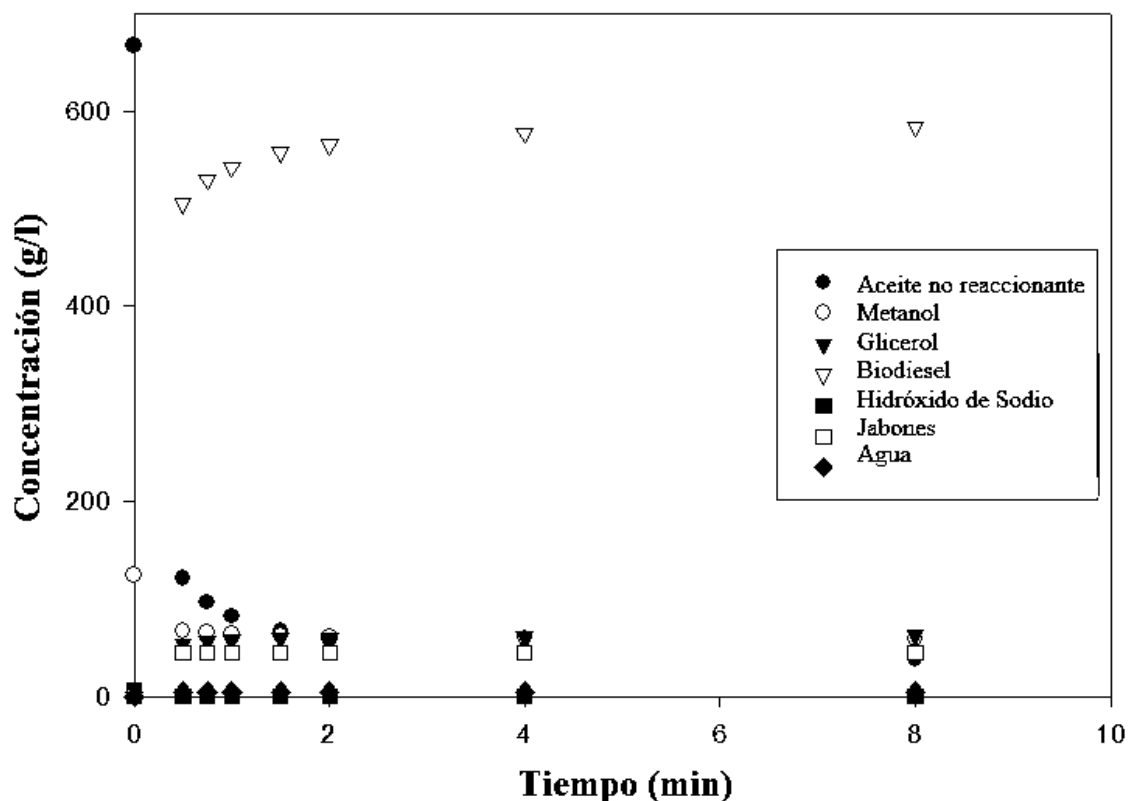


Figura 4.3 Concentraciones obtenidas de la transesterificación de la mezcla de aceites de palma africana y girasol para diferentes tiempos de reacción a 40°C.



**Figura 4.4** Concentraciones obtenidas de la transesterificación de la mezcla de aceites de palma africana y girasol para diferentes tiempos de reacción a 50°C.

Los resultados obtenidos de la fase experimental mostrados en las figuras 4.3 y 4.4 fueron analizados utilizando el método diferencial con el objetivo de encontrar los parámetros cinéticos que mejor ajustaran al cambio de concentración de cada componente respecto del tiempo obedeciendo la ecuación 4.1. Dichos parámetros son mostrados en la tabla 4.20 para las condiciones de reacción dadas por el análisis estadístico de la sección 4.2.1.

**Tabla 4.20** Constantes cinéticas del sistema palma-girasol, obtenidas por método diferencial para dos distintas temperaturas.

Temperatura	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
40 °C	11.52	2.43	56.52	0.85
50 °C	243.53	34.80	2,078.64	8.65

Las energías de activación y factores de frecuencia de la mezcla estudiada obtenidos con los datos de la tabla 4.20 se muestran en la tabla 4.21.

**Tabla 4.21** Energías de activación y factores de frecuencia correspondientes a las constantes cinéticas encontradas para transesterificación de la mezcla de aceites de palma africana y girasol.

Reacción	Energía de activación [=] KJ/mol	Factor de frecuencia
1 Directa	256.70	1.27 E 42
1 Inversa	223.93	9.16 E 35
2 Directa	303.29	3.68 E 50
2 Inversa	194.71	4.30 E 30

Cómo se puede observar en las tablas 4.20 y 4.21, los parámetros cinéticos a los que se ajustan los datos experimentales en la reacción de transesterificación de la mezcla propuesta de palma y girasol se modifican drásticamente haciendo que la velocidad de la reacción sea mayor tanto para la metanólisis (reacción 1) como para la saponificación de los ácidos grasos libres (reacción 2). Sin embargo, es posible notar que las energías de activación y factores de frecuencia obtenidos en este análisis siguen favoreciendo la formación de jabones por esterificación básica de los ácidos grasos libres presentes en los aceites y que la velocidad de esta reacción continúa sobreponiéndose a la de la principal (metanólisis), haciendo de la formación de jabones un paso inevitable. Dicho cambio en las velocidades puede dar la pauta para pensar que la velocidad global de estas reacciones se encuentra estrechamente ligada a la composición de ácido esteárico contenido en el aceite o mezcla de aceites utilizados como materia prima. Para probar dicha hipótesis es necesario entonces llevar a cabo el seguimiento de la cinética de estas reacciones realizando un decremento en el ácido esteárico y un incremento mayor en algunos de los otros ácidos grasos de cadena larga tales como el oleico, linoleico y linolénico. Dicho incremento se realizó utilizando una mezcla de palma africana y colza, la cual se muestra en la sección 4.3.

#### **4.2.3 Determinación de las variables de calidad del biodiésel producido por medio de una mezcla de aceites de palma y girasol**

Tal y como se vio en la sección 4.1.3, el biodiésel producido a través de la transesterificación de aceite de palma africana cumple correctamente con las especificaciones de calidad requeridas para un buen funcionamiento de la maquinaria en la

cual se pretenda usar. Sin embargo, debido a la adición de un nuevo componente a la reacción y al cambio en las relaciones de entrada de materia prima al proceso estudiado utilizando una mezcla de aceites de palma y girasol, se evaluaron los parámetros de calidad del producto obtenido por medio de las técnicas descritas en los apéndices AI a AVI con la finalidad de conocer el impacto que tiene el cambio en las variables modificadas sobre los estándares a seguir y comparar los valores con la norma ASTM D6751. Los resultados obtenidos de las pruebas realizadas y su valor comparativo son reportados en la tabla 4.22 para un mejor análisis de los cambios generales en el biocombustible mencionado.

**Tabla 4.22.** Especificaciones de calidad del biodiésel fabricado a través de una mezcla de aceites de palma y girasol.

Estándar	Norma ASTM D6751		
	Mezcla Palma-Girasol	Límite inferior	Límite Superior
$\rho$ a 15 ° C [=] Kg / m <sup>3</sup>	869.35	...	...
$\nu$ a 40 ° C [=] mm <sup>2</sup> / s	4.62	<b>1.90</b>	<b>6</b>
Estabilidad a la Oxidación [=] h	5.38	<b>3</b>	...
Contenido de agua [=] mg / Kg	236.80	...	<b>500</b>
Acidez [=] mg KOH / g	0.15	...	<b>0.50</b>
Índice de yodo	76.99	...	...
Contenido de jabones [=] ppm	0	...	<b>0</b>

Con la finalidad de entender mejor la importancia de la medición de las variables anteriores es necesario explicar su función dentro del mecanismo de los combustibles. La viscosidad es un parámetro de suma importancia ya que afecta directamente al proceso de atomización. Combustibles con alta viscosidad tienden a formar gotas más grandes en la inyección y ocasionar mala atomización de los mismos, así como fomentar la mala atomización en el motor, provocando así mayor necesidad de energía en el bombeo.

La densidad permite definir con exactitud la masa de combustible que se inyecta en la cámara de combustión, debido a que los medidores de las bombas de inyección se diseñan para medir el fluido por su volumen y no por su masa.

La estabilidad a la oxidación permite inferir en la tendencia de los combustibles a oxidarse por acción del aire y la temperatura, formando insolubles tales como gomas y sedimentos, mismos que pueden provocar el deterioro del sistema de inyección, obstruir los

filtros y formar depósitos en la cámara de combustión. Tiempos menores en la estabilidad oxidativa no asegurarían la estabilidad del biodiésel durante su almacenaje y distribución.

El índice de acidez es una medida de la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el fluido estudiado. Valores altos de acidez indican la presencia de ácidos grasos libres y ácidos inorgánicos que pueden provocar corrosión en diversas partes del motor y aumento en la degradación del biodiésel.

La presencia de agua en los combustibles es un parámetro que depende exclusivamente del proceso de producción de los mismos y debe ser cuidado ya que un exceso de este componente puede provocar reacciones de hidrólisis que regresarían los metil ésteres a su forma de ácidos grasos libres, así como la corrosión del motor y problemas de crecimientos bacteriológicos que obstruyen los filtros y permiten la aparición de trazas de ácido sulfúrico.

El índice de yodo es un valor que depende exclusivamente de la materia prima y mide el grado de insaturación. Valores altos del índice de yodo indican una gran presencia de dobles enlaces en las cadenas favoreciendo los procesos de hidrólisis y polimerización.

#### **4.2.4 Análisis energético del proceso de producción de biodiésel por medio de una mezcla de aceites de palma africana y girasol**

Con la finalidad de realizar un comparativo técnico entre la producción de biodiésel utilizando aceite refinado de palma africana de manera independiente y mezclado en una proporción al 60% con aceite refinado de girasol, se realizó la simulación del proceso mostrado en las figuras 3.1 y 3.2 tomando como flujo de alimentación las cantidades reportadas por Santibáñez y col. (2011). Posteriormente dicho proceso fue evaluado de la misma manera explicada en la sección 4.1.4 utilizando para ello el valor de la capacidad de combustión medido al producto por medio de la técnica explicada en el apéndice AVII. Los detalles de consumo de energía reportados por las simulaciones realizadas se muestran en la tabla 4.23.

**Tabla 4.23.** Requerimientos energéticos obtenidos del proceso de producción de biodiésel simulado utilizando una mezcla de aceites de palma y girasol refinados.

<b>Tipo de servicio</b>	<b>Energía consumida en Kcal/h</b>
Calentamiento y enfriamiento	2,025,507.27
Potencia de maquinaria	1,130,042.96
Total	3,155,550.22

El valor de la capacidad de combustión obtenido por calorimetría para el biodiésel de la mezcla en estudio fue de 9,486.43 Kcal / Kg, mientras que los niveles de producción de biocombustible y glicerol alcanzados por la transformación de las materias primas mencionadas es de 2,379.57 y 234.21 Kg / h, respectivamente. Tomando como base estos datos es posible entonces calcular la cantidad de energía producida por el biodiésel de mezcla, la cual es de 23, 584,039.94 Kcal/h. Con lo anterior se demuestra entonces que tan solo el producto principal y secundario del proceso permiten compensar aproximadamente 7.5 veces la cantidad de energía que se consume durante su manufactura y purificación.

### **4.3 RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR MEDIO DE UNA MEZCLA DE ACEITES DE PALMA AFRICANA Y COLZA**

#### **4.3.1 Análisis estadístico de los resultados experimentales obtenidos para la mezcla de aceites de palma africana y colza**

Con la finalidad de realizar un buen estudio comparativo del impacto que tiene la adición de un nuevo aceite sobre la cinética de reacción encontrada para la producción de biodiésel por medio de palma africana, el aceite refinado de colza fue agregado a la mezcla binaria de estudio en la misma proporción que se agregó el aceite de girasol (60% palma y 40% colza). Posteriormente, siguiendo la metodología descrita en la sección 3.1, se realizó un análisis del rendimiento obtenido de biocombustible manteniendo una relación molar mínima de metanol / aceite (5 / 1) y variando la relación w/w de catalizador introducida al sistema desde 0.50% hasta 2.50%. Los datos de rendimiento encontrados para la mezcla en cuestión se muestran en la tabla 4.24.

**Tabla 4.24.** Rendimientos obtenidos de la transesterificación de una mezcla de aceites de palma y colza a diferentes relaciones peso de catalizador.

Relación % w/w de NaOH utilizada					
<b>0</b>	<b>0.50</b>	<b>1.0</b>	<b>1.50</b>	<b>2.0</b>	<b>2.50</b>
No hay reacción	96.94	96.64	67.18	60.20	30.57
	96.30	95.54	70.50	58.70	29.15



Como se puede ver en la tabla 4.24, a mayor cantidad de catalizador el rendimiento de metil ésteres disminuye debido a la saturación del sistema por la presencia de jabones formados por la saponificación de los ácidos grasos presentes en los aceites. Experimentalmente se puede apreciar que, debido a que la cantidad de jabones formados durante la reacción es muy alta, la viscosidad de la fase ligera aumenta en tal modo que tiene una consistencia gelatinosa, por lo que los metil ésteres deben ser separados por medio de filtración a vacío y lavados para obtener el rendimiento real de los mismos. El análisis de varianza correspondiente al estudio de variación de catalizador en la mezcla palma-colza es mostrado en la tabla 4.25 siguiendo el conjunto de hipótesis:

$$H_0: \mu_{0.50} = \mu_{1.0} = \mu_{1.50} = \mu_{2.0} = \mu_{2.50}$$

$H_1$ : Al menos una  $\mu$  es diferente

**Tabla 4.25** Análisis de varianza para el estudio del impacto de catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y colza.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculada
Catalizador	6,226.06	4	1,556.51	921.51
Error	8.44	5	1.69	
Total	6,234.51	9		

$$F_{0.01,4,5} = 11.39$$

Lo anterior demuestra con claridad que existe una significativa diferencia entre los tratamientos aplicados a la reacción. Dicha significancia puede ser encontrada a través de la prueba de contrastes mostrada en la tabla 4.26 de acuerdo a las hipótesis:

$$H_0: \mu_{1.0} + \mu_{0.50} = \mu_{1.50} + \mu_{2.0} + \mu_{2.50}$$

$$H_1: \mu_{1.0} + \mu_{0.50} \neq \mu_{1.50} + \mu_{2.0} + \mu_{2.50}$$

$$H_0^?: \mu_{1.0} = \mu_{0.50}$$

$$H_1^?: \mu_{1.0} \neq \mu_{0.50}$$

**Tabla 4.26** Análisis de varianza para el estudio por contrastes de catalizador en la mezcla de aceites de palma y colza.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculada
C <sub>1</sub> (1.0 y 0.50 vs 1.50, 2.0 y 2.50)	4,570.32	1	4,570.32	2,705.93
C <sub>2</sub> (0.5 vs 1)	0.28	1	0.28	0.17
Error	8.44	5	1.69	

$$F_{0.01,1,5} = 16.26$$

De lo anterior se demuestra que las relaciones con 0.50% y 1.0% difieren significativamente de las demás pero no difieren entre sí.

Ya que se ha mostrado el impacto de catalizador sobre la mezcla de reacción se procede entonces a analizar el impacto del exceso de metanol sobre el rendimiento obtenido de biocombustible producido. Por lo tanto, en base a los resultados de la tabla 4.26 se procedió a realizar la transesterificación de esta mezcla manteniendo como constantes las dos relaciones de catalizador significativamente iguales y variando la proporción molar de alcohol en la reacción. Los datos de rendimiento obtenidos para dicha evaluación se muestran en la tabla 4.27.

**Tabla 4.27** Rendimientos obtenidos para el estudio de impacto de metanol sobre la mezcla de aceites de palma y colza.

Relación de catalizador % w/w	Relación molar de metanol (CH <sub>3</sub> OH) utilizada				
	5	6	7	8	9
0.5	96.94	98.18	99.36	98.78	97.42
	96.30	99.04	99.36	98.86	97.74
1.0	96.64	98.40	98.10	98.40	97.54
	95.54	98.52	98.74	98.78	97.84

El análisis de varianza de los datos presentados en la tabla 4.27 se muestra en la tabla 4.28:

**Tabla 4.28** Análisis de varianza para el estudio de impacto de metanol y catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y colza.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculada
Catalizador	0.61	1	0.60	3.87
Metanol	17.65	4	4.41	28.22
Interacción	0.65	4	0.16	1.03
Error	1.56	10	0.16	
Total	20.46	19		

$$F_{0.01,1,10} = 10.04$$

$$F_{0.01,4,10} = 5.99$$

De lo anterior puede concluirse entonces que ni la cantidad de catalizador utilizada ni la interacción de este con el metanol son significativas en el rendimiento del biodiésel producido. Sin embargo existe una diferencia muy grande entre los rendimientos obtenidos al utilizar diferentes niveles de metanol. Por ello, una segunda prueba de contrastes ortogonales se hace necesaria para determinar los tratamientos entre los cuales se encuentra la significancia. Dicho análisis es mostrado entonces en la tabla 4.29 tomando en cuenta los siguientes pares de hipótesis:

$$H_0: \mu_5 = \mu_6 + \mu_7 + \mu_8 + \mu_9$$

$$H_1: \mu_5 \neq \mu_6 + \mu_7 + \mu_8 + \mu_9$$

$$H^*_0: \mu_9 = \mu_6 + \mu_7 + \mu_8$$

$$H^*_1: \mu_9 \neq \mu_6 + \mu_7 + \mu_8$$

$$H^{**}_0: \mu_7 = \mu_6 + \mu_8$$

$$H^{**}_1: \mu_7 \neq \mu_6 + \mu_8$$

$$H^{**}_0: \mu_6 = \mu_8$$

$$H^{**}_1: \mu_6 \neq \mu_8$$

**Tabla 4.29** Análisis de varianza para el estudio de contrastes ortogonales de metanol y catalizador sobre la mezcla de aceites de palma y colza.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F calculada
C <sub>1</sub> (5 vs 6,7,8 y 9)	13.93	1	13.93	89.11
C <sub>2</sub> (6,7 y 8 vs 9)	3.47	1	3.47	22.18
C <sub>3</sub> (6 y 8 vs 7)	0.19	1	0.19	1.24
C <sub>4</sub> (6 vs 8)	0.06	1	0.06	0.37
Error	1.56	10	0.16	

$$F_{0.01,1,10} = 10.04$$

Por lo tanto, los datos de la tabla 4.18 permiten comprobar que los experimentos en los cuales se utilizan relaciones molares de metanol / aceite de 6, 7 y 8 difieren significativamente de los de 5 y 9 pero no difieren entre sí. Así mismo, se demuestra también que la relación de NaOH utilizada en la experimentación no es significativamente importante. Sin embargo, al igual que como sucedió con la mezcla palma africana-girasol, los estudios de calidad muestran que no es posible trabajar con la relación más baja de catalizador debido a que la acidez encontrada utilizando 0.50% del mismo tiene un valor de 0.70 (2 décimas por encima del límite superior marcado por la norma ASTM D6751). Esto puede deberse a que la baja cantidad de sosa utilizada dejaría sin saponificar algunos de los ácidos grasos libres, lo que incrementa dicho valor y permite elegir como condiciones de reacción adecuadas para la transesterificación una relación molar metanol / aceite de 7 y una relación w/w de catalizador igual a 1.0%. El cambio en los rendimientos obtenidos de biodiésel trabajando con una relación molar mayor de metanol puede deberse a las características físicas del aceite de colza utilizado ya que se observó en él una mayor viscosidad que la del aceite de girasol, por lo que la viscosidad de la mezcla de aceites en cuestión requirió de un mayor exceso de metanol para solubilizar los ácidos grasos contenidos en ella. Además de ello, es importante hacer notar que, al igual que sucedió con la mezcla de aceites de palma y girasol, los rendimientos obtenidos al transesterificar una mezcla de aceites de palma y colza con metanol utilizando NaOH son ligeramente superiores a los reportados utilizando cada una de éstas materias primas por separado con KOH como catalizador (Komers y col., 1998, Fröhlich y Rice, 2005)

### 4.3.2 Análisis de Calidad del biodiésel producido a través de una mezcla palma africana - colza

Tal y como se pudo observar en las tablas 4.12 y 4.22, la adición de un nuevo aceite a la transesterificación de un aceite vegetal puro puede llegar a modificar de manera importante los valores de las variables de calidad del biocombustible producido a partir de ellos. Tomando esto como referencia, no menos importante fue realizar entonces el análisis de las variables de calidad que permitirán asegurar un buen funcionamiento del motor al trabajar con el producto obtenido y purificado de la transesterificación de la mezcla de aceites en cuestión. Por ello, una vez que el biodiésel fue producido se aplicaron entonces las técnicas descritas en los apéndices AII a AVII con el objetivo de evaluar sus propiedades y compararlas nuevamente a la norma ASTM D6751. Los datos obtenidos de dicho estudio y sus valores de referencia se muestran en la tabla 4.30 para un mejor estudio de los mismos.

**Tabla 4.30.** Especificaciones de calidad del biodiésel fabricado a partir de la mezcla de aceites de palma y colza.

Estándar	Norma ASTM D6751		
	Mezcla Palma-Colza	Límite inferior	Límite Superior
$\rho$ a 15 °C [=] Kg / m <sup>3</sup>	811.70	...	...
$\nu$ a 40 °C [=] mm <sup>2</sup> / s	3.05	<b>1.90</b>	<b>6</b>
Estabilidad a la Oxidación [=] h	24.62	<b>3</b>	...
Contenido de agua [=] mg / Kg	0.0	...	<b>500</b>
Acidez [=] mg KOH / g	0.25	...	<b>0.50</b>
Índice de yodo	80.32	...	...
Contenido de jabones [=] ppm	0.0	...	<b>0.0</b>

Los datos mostrados en la tabla 4.30 permiten entonces confirmar que, a pesar de haber sufrido un cambio en los valores de las variables de calidad al realizar la adición del aceite de colza a la transesterificación del aceite de palma, el biodiésel producido a través de esta mezcla sigue cumpliendo con los requerimientos especificados para su producción y comercialización a gran escala.

### 4.3.3 Análisis cinético de la transesterificación de una mezcla palma africana-colza

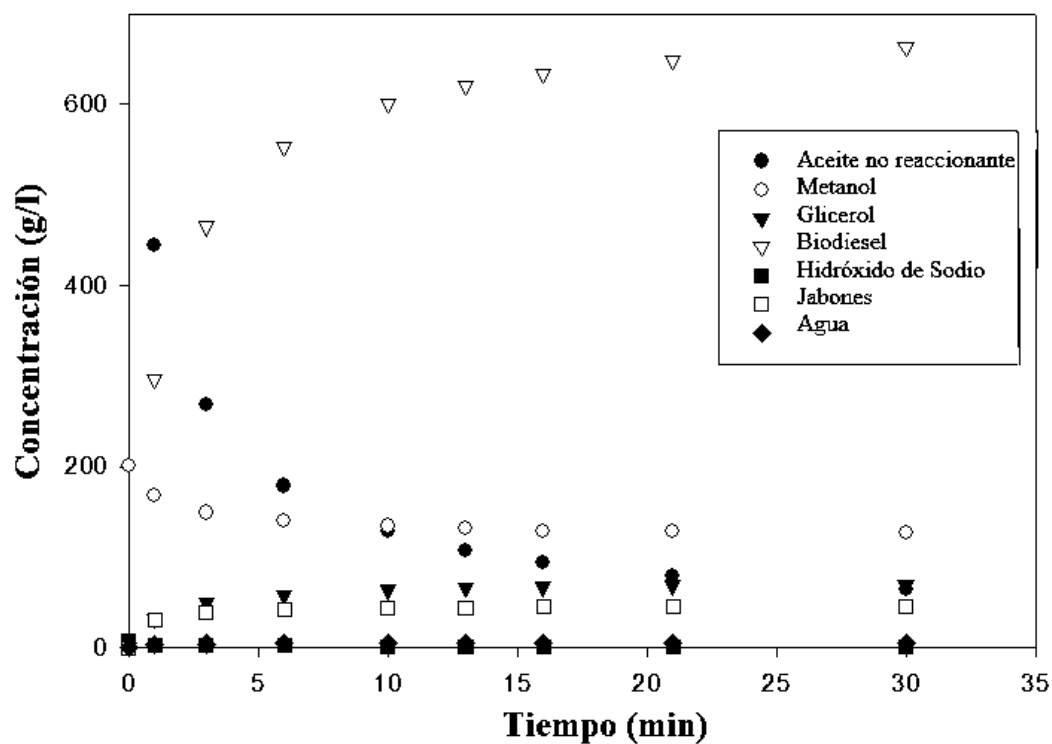
Una vez que encontradas las condiciones de entrada de materia prima al reactor de transesterificación para la mezcla en cuestión y que se comprobó que el biodiésel fabricado cumple con las normas de calidad exigidas para su industrialización, se procedió entonces a realizar el seguimiento de las concentraciones de los diferentes reactivos y productos a través del tiempo de las reacciones de esterificación y transesterificación tal y como se explica en la sección 3.1.3 con la finalidad de obtener por medio del método diferencial los valores de las constantes cinéticas que mejor describieran al sistema estudiado. Para ello y con el objetivo de conocer si la composición de las materias primas impacta en la reacción, se realizó la correspondiente cromatografía al aceite de colza utilizado encontrando los valores mostrados en la tabla 4.31. Luego de ello, se procedió a realizar el comparativo de modificación de composición de ácidos grasos de la mezcla en cuestión (palma-colza) de la misma forma en que se hizo con la adición de aceite de girasol, encontrando de ésta manera las modificaciones a los perfiles mostrados en la tabla 4.32. Los datos de concentración respecto del tiempo obtenidos de la experimentación a 40°C y 50°C para la mezcla palma-colza son mostrados en las figuras 4.5 y 4.6 respectivamente.

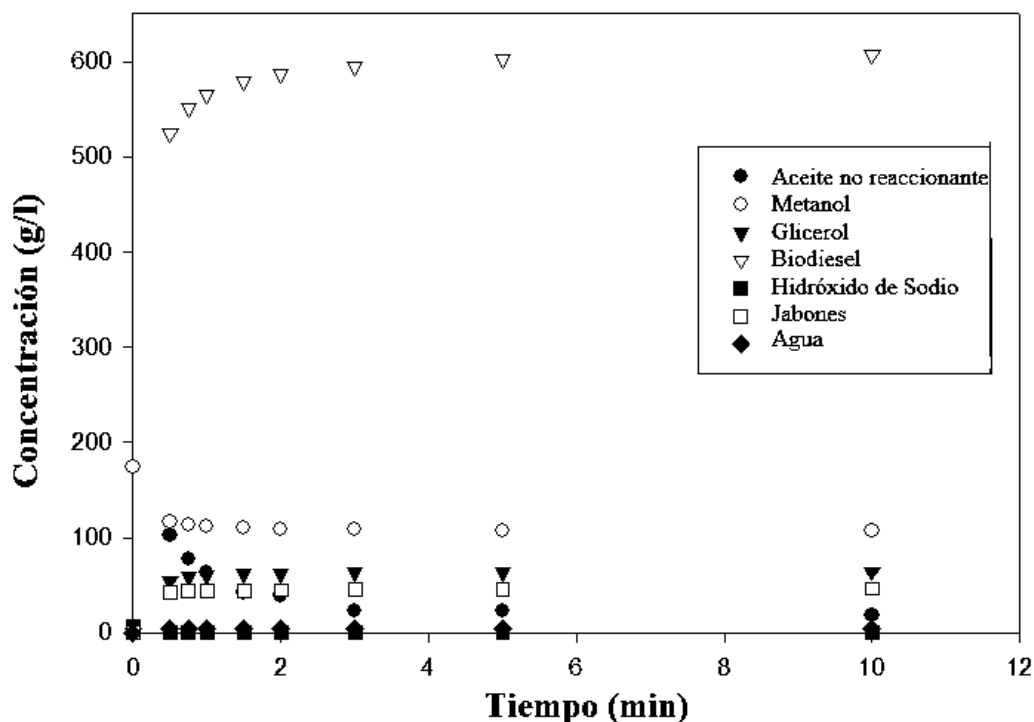
**Tabla 4.31.** Composición de ácidos grasos contenidos en el aceite de colza utilizado.

Ácido graso	Composición %
Láurico	0.0
Mirístico	1.80
Palmítico	4.84
Estearico	0.93
Oleico	61.52
Linoleico	23.18
Linolénico	7.73

**Tabla 4.32** Modificación en la composición inicial de ácidos grasos con la adición de aceite de colza a la palma africana.

Ácido graso	Palma	Mezcla PC	Modificación (%)
Láurico	0.44	0.26	40 decremento
Mirístico	2.33	1.40	40 decremento
Palmítico	41.53	26.85	35.3 decremento
Esteárico	4.74	3.22	32.15 decremento
Oleico	38.22	47.54	19.6 incremento
Linoleico	12.79	16.94	24.52 incremento
Linolénico	0.15	3.18	2021 incremento

**Figura 4.5** Concentraciones obtenidas de la transesterificación de la mezcla palma africana-colza para diferentes tiempos de reacción a 40°C.



**Figura 4.6** Concentraciones obtenidas de la transesterificación de la mezcla de aceites de palma africana y colza para diferentes tiempos de reacción a 50°C.

Los datos mostrados en las figuras 4.5 y 4.6 fueron analizados por medio del método diferencial, de la misma manera en la que fue hecho para el sistema de palma y la combinación palma-girasol, con el objetivo de encontrar los valores de las constantes cinéticas que mejor ajustaran a los resultados experimentales. Las constantes cinéticas directa e inversa encontradas para las reacciones de transesterificación y saponificación de la mezcla estudiada son mostradas en la tabla 4.33 y sus unidades pueden tomarse iguales a las descritas en la sección 4.1.2.

**Tabla 4.33** Constantes cinéticas del sistema de reacción, obtenidas por método diferencial para las temperaturas estudiadas en la mezcla de aceites de palma africana y colza.

Temperatura	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
40 °C	8.34	1.34	47.54	1.94
50 °C	174.24	16.73	1,945.39	11.58

Los valores de las energías de activación y factores de frecuencia correspondientes a los datos de la tabla 4.33 son mostrados en la tabla 4.34 con la finalidad



de proyectar de manera simple el comportamiento de las constantes cinéticas del sistema a temperaturas distintas de las mostradas anteriormente. Además de ello, dichos valores proporcionan también un patrón de comparación de la reacción global de la mezcla estudiada a los obtenidos utilizando colza refinada en un medio catalítico básico con KOH (Komers y col., 2002).

**Tabla 4.34** Energías de activación y factores de frecuencia correspondientes a las constantes cinéticas encontradas para transesterificación de una mezcla de aceites de palma africana y colza.

Reacción	Energía de activación [=] KJ/mol	Factor de frecuencia
1 Directa	255.70	1.04 E 40
1 Inversa	212.30	9.65 E 31
2 Directa	312.27	1.62 E 50
2 Inversa	150.40	6.61 E 21

Como se puede observar en la tabla 4.34, las cinéticas de metanólisis y saponificación de la palma africana se ven drásticamente afectadas al incorporar el aceite de colza y modificar el perfil de ácidos grasos contenidos en la mezcla reaccionante. Sin embargo es importante hacer notar que, a pesar de que la composición de la mezcla final fue incrementada notablemente en los ácidos grasos de mayor cadena tales como el oleico y linoleico e incrementada de manera significativa en el linolénico. Dichos incrementos no afectan a la reacción de la misma manera en que lo hace un incremento en el ácido esteárico, por lo que es posible afirmar que es éste último el que afecta en mayor medida la cinética global de las mezclas analizadas.

#### **4.3.4 Estudio energético del proceso de producción de biodiésel a través de una mezcla de aceites de palma y colza**

Ya que se han dado a conocer los significativos cambios existentes en las variables de calidad y en la cinética de transesterificación del aceite de palma africana al añadir un aceite externo (en el caso de estudio, colza) de gran importancia es también realizar el correspondiente análisis energético al proceso de producción de biodiésel simulado utilizando la presente mezcla de aceites. Para ello, una vez que las condiciones de reacción y relaciones de entrada de materia prima al sistema fueron obtenidas de la experimentación, se procedió a utilizar dichas condiciones en los diagramas de proceso mostrados en las

figuras 3.1 y 3.2 respectivamente. Posteriormente los flujos energéticos totales de estos procesos fueron obtenidos a partir de 2 fuentes principales, las cuales se muestran en la tabla 4.35.

**Tabla 4.35.** Requerimientos energéticos del proceso de producción de biodiésel utilizando una mezcla de aceites de palma africana y colza.

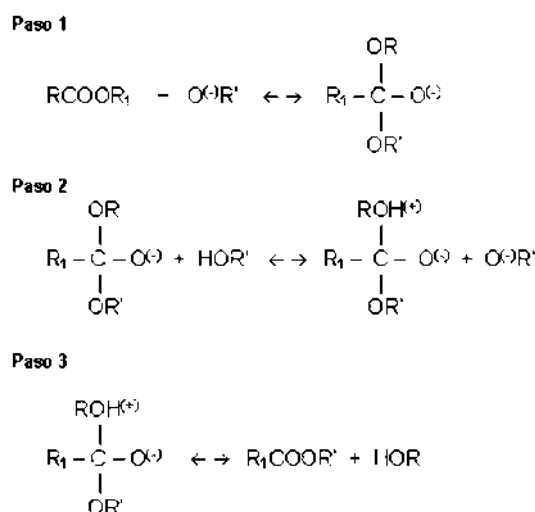
<b>Tipo de servicio</b>	<b>Energía consumida en Kcal/h</b>
Calentamiento y enfriamiento	1,535,703.85
Potencia de maquinaria	1,121,332.72
Total	2,657,036.57

El proceso fue simulado para una capacidad de producción de biodiésel y glicerol igual a 2,644.37 y 259.98 kg/h, respectivamente. Tomando en cuenta que el calor de combustión del producto analizado es de 9,469.80 Kcal/Kg (valor que fue medido experimentalmente por medio de calorimetría utilizando la técnica descrita en el apéndice AVII) es posible entonces obtener el flujo de energía producido por el biocombustible en cuestión, el cual es de 26,163,223.06 Kcal/h. Utilizando este dato, se puede afirmar entonces que tan solo la cantidad de biodiésel y glicerol producidos es suficiente para ponderar 9.85 veces la cantidad de energía que se consume en su manufactura.

#### **4.4 COMPARATIVO CINÉTICO ENTRE LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO ACEITE DE PALMA AFRICANA REFINADA PURA Y EN MEZCLA CON OTROS ACEITES**

Una vez que el comparativo técnico entre la producción de biodiésel a través de aceites refinados puros y en mezcla ha sido analizado, se hace necesario también realizar la discusión entre los cambios cinéticos encontrados al realizar dicha experimentación. Tal y como se observa en las tablas 4.10, 4.24 y 4.40, al momento de incorporar un nuevo aceite refinado (colza o girasol) al aceite inicial de estudio (palma africana), el perfil de ácidos grasos contenidos en la mezcla final se ve claramente modificado con un incremento o decremento en la composición de cada uno de ellos. Es posible observar entonces que la adición del aceite de girasol a la palma africana disminuye los ácidos grasos en porcentajes máximos del 40% con excepción del ácido esteárico (saturado), el cual es incrementado en

cerca de 600%. Dicho incremento deriva entonces en un aumento en la velocidad de reacción de la mezcla final reduciendo el tiempo en el cual se llega al equilibrio a 50°C desde 14 min (utilizando palma africana sola) hasta 2 min aproximadamente (palma mezclada con girasol). De la misma manera se muestra también que la adición del aceite de colza a la palma realiza una modificación en la composición final de ácidos grasos disminuyendo de esta forma los saturados e incrementando de manera importante los insaturados, con lo que la velocidad de reacción también aumenta llegando al equilibrio a 50°C en un tiempo de reacción de 5 minutos. En este punto es de suma importancia explicar el efecto que tiene la saturación o insaturación de los diferentes ácidos grasos sobre las cinéticas globales encontradas ya que claramente se demuestra que el incremento en la composición de un ácido saturado de cadena larga influye de manera más puntualizada en la cinética de las reacciones de transesterificación y saponificación llevadas a cabo que el incremento en las cadenas insaturadas. Sin embargo, debido a la complejidad de las grasas y aceites a nivel molecular no se puede atribuir dicho comportamiento a una sola propiedad física o química o a una teoría, por lo que existen diferentes posibles explicaciones e hipótesis que pudieran detallar el comportamiento observado. Para entender éstas hipótesis es necesario ilustrar antes el mecanismo general de la reacción que se lleva a cabo en el paso de triglicérido a diglicérido, mismo que se repite en cada n-glicérido hasta llegar a la formación del glicerol. Dicho mecanismo es mostrado en una serie de tres pasos en la figura 4.7:



**Figura 4.7** Mecanismo de reacción de la transesterificación de ácidos grasos para la producción de biodiésel.

Donde:

R-OH = Diglicérido

R<sub>1</sub> = Grupo alquilo de cadena larga (perteneciente al ácido graso)

R' = Grupo alquilo de cadena corta (perteneciente al alcohol)

El mecanismo de reacción para la transesterificación con catalizador alcalino propuesto es formulado en tres pasos. El primer paso es un ataque sobre el átomo de carbono carbonilo de la molécula de triglicérido sobre el anión del alcohol (ion metóxido) para formar un intermedio tetraédrico. En el segundo paso, el intermedio tetraédrico reacciona con un alcohol (metanol) para regenerar el anión del alcohol (ion metóxido). En el último paso, un reacomodo del intermedio tetraédrico resulta en la formación de un éster de ácido graso y un diglicérido, siguiendo el mismo mecanismo hasta la formación de glicerol.

Con base en la figura 4.7 y en la explicación anterior, es posible entonces proponer los siguientes razonamientos al fenómeno observado en las cinéticas de los aceites estudiados:

- a) Cómo ya se ha mencionado anteriormente, tanto el ácido esteárico como el oleico, linoleico y linolénico son ácidos grasos constituidos por cadenas alquílicas de 18 carbonos con la diferencia de que los 3 últimos tienen una, dos y tres dobles ligaduras, respectivamente. Dichas insaturaciones ocasionan entonces cambios en las propiedades estructurales de cada uno de ellos ya que, si la cadena de carbonos es larga y saturada, el punto de fusión del compuesto se incrementa y, de manera contraria, entre más dobles enlaces tenga, el punto de fusión del componente disminuye (Charley, 2005). Además de ello, en los ácidos grasos existen también isómeros posicionales (en los que los dobles enlaces se encuentran en otras posiciones dentro de la cadena lineal) y geométricos (en los que los radicales y átomos de hidrógeno que convergen en un doble enlace se encuentran en posiciones distintas). Dentro de los isómeros geométricos están entonces los CIS y TRANS. Los isómeros CIS son líquidos a baja temperatura mientras que los TRANS solidifican a temperaturas por debajo de 35 °C formando estructuras cristalinas, las cuales por su acomodo pueden disminuir su reactividad

---

(Chardigny y col., 2007). Tomando en cuenta que las temperaturas a las cuales se realizaron las réplicas fueron cercanas a la temperatura de fusión de las grasas (máximo 15 grados de diferencia), cabe entonces la posibilidad de que existieran a nivel microscópico partículas sólidas de insaturados TRANS que pudieran retardar la velocidad de las reacciones estudiadas.

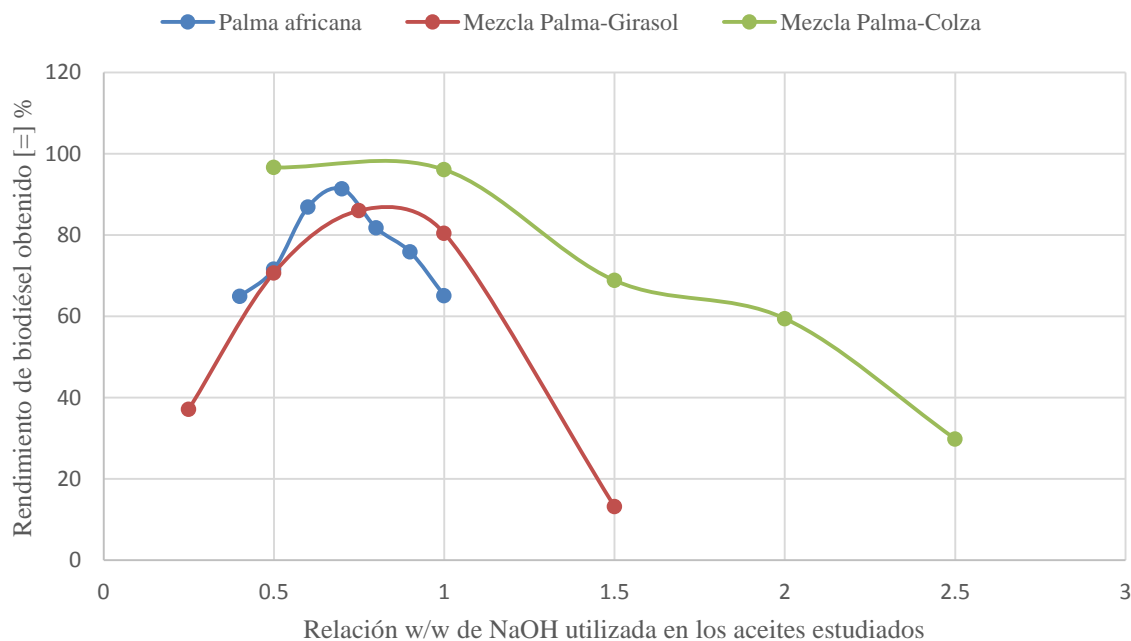
- b) Otra posible alternativa al cambio encontrado en las cinéticas de reacción de los aceites estudiados a nivel laboratorio basa su explicación en el fenómeno de isomerización, el cual es un proceso químico mediante el cual una molécula es transformada en otra que posee la misma cantidad de átomos pero distribuido de manera distinta. En el caso de las grasas la isomerización puede ocurrir como una consecuencia del aumento de temperatura. De este modo, podría suceder que la isomerización de los ácidos grasos insaturados se generara como una tercera reacción indeseable que pudiera estar moviendo la posición de las dobles ligaduras dentro de los mismos, generando así un consumo de energía y, por ende, un decremento en la constante de velocidad de la reacción estudiada.
- c) Un tercer pero igualmente válido razonamiento lógico aplicado al fenómeno estudiado tiene que ver con el efecto inductivo y la polaridad de las moléculas tratadas. Primeramente se debe tener bien claro que las energías de disociación del enlace sencillo C-O y doble enlace C=C dentro los ácidos grasos contenidos en los triglicéridos de los aceites son de 350 a 400 KJ/mol y de 610 KJ/mol respectivamente, por lo que la ruptura del enlace del triglicérido se llevará a cabo en el enlace C-O, dejando así un lugar vacío para la entrada del H a la cadena. Tomando en cuenta que la cadena del ácido esteárico es saturada podría decirse que esta se encuentra en un estado neutro por lo que la electronegatividad del mismo se centra en el enlace reaccionante C-O y la energía suministrada durante la reacción hará que el grupo atacante (la cadena alquílica del alcohol) se enfoque solamente en ese lugar.

En el caso de los ácidos insaturados es posible que, debido a que los dobles enlaces hacen que las cadenas alquílicas no sean lineales sino curvadas, la molécula pueda polarizarse debido a las insaturaciones haciendo de esta forma que el grupo atacante no llegue directamente al enlace de reacción sino que dichas insaturaciones actúen como “distractores” del grupo alquilo y que la energía suministrada para la reacción sea distribuida también a las dobles ligaduras que están presentes pero que no forman parte de la reacción principal (Foubert y col., 2006).

Las alternativas de explicación anteriores son posibles tomando en cuenta solamente a los ácidos grasos como constituyentes principales de los aceites tratados. Sin embargo se debe recordar que los aceites son mezclas de compuestos orgánicos obtenidos de manera natural, por lo que existe la posibilidad de que las cinéticas encontradas no estén directamente ligadas a su composición de ácidos grasos sino a otros componentes que se puedan encontrar en trazas dentro del aceite extraído o al tratamiento de extracción utilizado dentro del proceso de refinación.

#### **4.5 EFECTOS Y TENDENCIAS DE LA RELACIÓN CATALIZADOR/ ACEITE SOBRE EL RENDIMIENTO DE BIODIÉSEL OBTENIDO**

Se observa en las tablas 4.3, 4.14 y 4.25, las relaciones de entrada catalizador/aceite y metanol/aceite tienen un efecto significativo en el rendimiento obtenido de biodiésel de la reacción de transesterificación de las materias primas estudiadas. Sin embargo, es importante resaltar que los mayores rendimientos no siempre se presentan en las mismas relaciones de entrada de catalizador debido a que cada aceite tiene una composición distinta de ácidos grasos, así como de tri, di y mono glicéridos. El cambio observado en estas materias primas puede observarse de una mejor manera en la figura 4.8:



**Figura 4.8** Efectos de las relaciones catalizador/aceite sobre los rendimientos encontrados de biodiésel en las materias primas estudiadas.

La figura 4.8 muestra una clara tendencia a un aumento del rendimiento obtenido en la transesterificación al incrementar la relación de catalizador/aceite. Sin embargo, dicho incremento puede ser también perjudicial si se sobrepasa un cierto límite ya que disminuye la cantidad de metil ésteres formados debido a la formación de jabones en la reacción, con lo que la cantidad de sílica requerida para el lavado (TRISIL) se incrementa. Por lo anterior, cada materia prima nueva debe ser analizada en éste aspecto para encontrar las relaciones que mejor favorezcan su rendimiento en biodiésel.

#### 4.6 ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL SIMULADO PARA LAS ALTERNATIVAS PROPUESTAS

El análisis de servicios reportado en las tablas 4.11, 4.23 y 4.35 muestra con claridad una enorme ventaja energética del proceso de producción de biodiésel simulado a partir de una mezcla de aceites de palma africana y colza sobre las demás alternativas. Sin embargo, a nivel industrial dicho análisis se ve desplazado por otro aspecto de mayor

importancia denominado estudio económico, el cual permite realizar un comparativo de producción tomando en cuenta las 3 variables más importantes a evaluar en el área de ingeniería de procesos que son definidas de acuerdo a las ecuaciones 4.5.1 – 4.5.3.

$$ROI = \frac{P}{I} \quad (\text{Ec. 4.5.1})$$

$$PT = \frac{1}{ROI} \quad (\text{Ec. 4.5.2})$$

$$PUC = \frac{C}{P} \quad (\text{Ec. 4.5.3})$$

Donde:

ROI = Tasa de retorno (Porcentaje de la inversión inicial que se recupera por año)

PT = Tiempo de recuperación de capital (Tiempo en el cual la inversión inicial se recupera completamente)

PUC = Costo unitario de producto (Precio de venta mínimo para no generar pérdidas en el proceso).

P = Utilidad neta del proceso

C = Costo de producción total

De acuerdo a los conceptos anteriormente marcados, la tabla 4.36 muestra entonces los valores de las variables económicas más relevantes del proceso de producción de biodiésel simulado utilizando las materias primas analizadas en el contexto de este trabajo.

**Tabla 4.36** Comparativo económico del proceso de producción de biodiésel simulado a partir de las materias primas propuestas.

<b>Materia prima</b>	<b>ROI [=] %</b>	<b>PT [=] años</b>	<b>PUC [=] USD</b>
Palma africana	22.41	4.46	0.95
Mezcla Palma - Girasol	12.63	7.92	1.19
Mezcla Palma - Colza	21.75	4.60	0.99



Como se puede observar en la tabla 4.36, la producción de biocombustible a partir de aceite refinado de palma africana presenta mayores ventajas económicas al ser comparado con las otras dos alternativas de producción propuestas. Sin embargo, es importante enfatizar también el cambio tan marcado que hay entre la tasa de retorno del proceso simulado al cambiar la alimentación de palma africana a una mezcla palma-girasol. En este aspecto se hace presente un notable cambio del 9.78% de decremento en dicha variable económica mientras que el descenso en la misma al utilizar la mezcla palma-colza es tan solo del 0.66%.

Lo anterior puede explicarse fácilmente tomando en cuenta que para las 3 alternativas el rendimiento alcanzado por la transesterificación se encuentra por encima del 90%. Sin embargo, el porcentaje de aceite alcanzado por la semilla de colza es superior al del girasol en el proceso (50.33% vs 40.11%, respectivamente), con lo que la productividad se ve modificada con un incremento en litros de biocombustible producido y con ello mayores ingresos dentro de la planta.

El análisis económico reportado muestra que, aun con el decremento en la tasa de retorno del proceso, la producción de biodiésel por medio de la mezcla palma-colza se encuentra por encima de la tasa recomendada para la aceptación de propuestas en este tipo de procesos (20% aproximadamente), mientras que dicha propuesta se rechaza para la mezcla palma-girasol.

Respecto al precio de venta mínimo observado en la tabla 4.36 es importante resaltar que tan solo el biodiésel producido a través de palma africana refinada compite económicamente con el precio actual de diésel en México (0.95 USD encontrado contra 0.96 USD actual de diésel para este país). Sin embargo, este valor puede bajar si se toma en cuenta que el precio de compra de las materias primas tales como girasol y colza se incrementa o decrementa de acuerdo a la cantidad de materia prima sembrada y cosechada cada año, por lo que el costo unitario de producción depende de este factor.

Los reportes económicos obtenidos de las simulaciones para las tres alternativas de alimentación (palma, mezcla palma-girasol y mezcla palma-colza) propuestas en el proceso de producción de biodiésel se encuentran en los apéndices AXIV a AXVI respectivamente.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 Conclusiones

- Es posible llevar a cabo la producción de biodiésel a nivel industrial por medio de un sistema catalítico continuo utilizando aceite de palma africana refinado sólo o en mezcla con aceites de girasol o colza como materia prima e hidróxido de sodio como catalizador teniendo rendimientos por encima del 90% con tiempos de residencia menores a una hora.
- El porcentaje de ácidos saturados presentes en una mezcla de aceites de diferentes materias primas afecta en mayor medida a la cinética de metanólisis y saponificación de los mismos que la composición de insaturados dentro de ella.
- La temperatura de reacción afecta significativamente la cinética de la transesterificación de palma africana sola y en mezcla con otros aceites dando como resultado una mayor selectividad hacia la formación de jabones a medida que se incrementa esta variable.
- El proceso de producción de biodiésel utilizando aceite refinado de palma pura y en mezcla con girasol o colza es técnicamente factible ya que se consume una menor cantidad de energía que la que se produce durante la transformación de la materia prima.
- La adición de aceite de girasol o colza a la palma africana en el proceso de producción de biodiésel simulado permite incrementar significativamente la relación de energía producida contra energía consumida durante el mismo pero requiere de mayores cantidades de Trisil® para el lavado ya que la formación de jabones se hace presente en mayor proporción.

- El hecho de agregar un aceite nuevo con alto contenido de ácidos grasos libres a la transesterificación de un aceite vegetal puro afecta de manera considerable su cinética de reacción debido a la formación de jabones utilizando un medio catalítico básico homogéneo.
- El rendimiento económico del proceso de producción de biodiésel simulado con Super Pro Designer 8.5® varía notablemente con la adición del girasol al aceite de palma debido a la acidez contenida en la mezcla de ambos y al costo de producción del girasol. Dicho cambio no es tan marcado al utilizar aceite de colza ya que el rendimiento obtenido de esta supera a la primera dando como resultado un incremento en la cantidad de producto obtenido del proceso y con ello mayores ingresos.

## 5.2 Recomendaciones

- ✓ Realizar un análisis de la velocidad de reacción de un ácido graso en diferentes posiciones dentro de un triglicérido por medio de cromatografía, con la finalidad de demostrar el impacto cinético que tiene el acomodo de ellos en dicha estructura. Una sugerencia para realizar lo anterior es llevar a cabo modelación molecular y seleccionar los compuestos viables a ser sintetizados y examinados en laboratorio.
- ✓ Comprobar las velocidades encontradas de un ácido graso insaturado utilizando para ello algunos de los isómeros derivados del mismo con el propósito de verificar el impacto de las dobles ligaduras en la contribución global que tendría en una mezcla de aceites.
- ✓ Intentar obtener la misma composición de ácidos grasos en las mezclas de aceites estudiadas en este trabajo por medio de la adición de otros aceites distintos (maíz, soya, arroz, algodón, etc), en diferentes proporciones para verificar los cambios que tendrían tanto cinética como técnicamente dentro de un proceso. Esto permitiría reforzar la idea de que la cinética de transesterificación depende de la composición final de ácidos grasos y no de la de algún aceite en particular.

---

## CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

**Ahuja H., Walsh M. (2007)**, “Ingeniería de costos y administración de proyectos”, Ed. Alfaomega, México

**Alcántara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M. y Navarro A. (2000)**, “Catalytic production of biodiesel from soy bean oil, used frying oil and tallow”, *Biomass and Bioenergy*, 18: 515-527

**Antolín G., Tinaut F., Briceño Y., Castaño V., Pérez C y Ramirez A. (2002)**, “Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification”, *Bioresource Technology*, 83: 111-114

**Apostolakou A., Marazioti C., Kookos A. (2009)**, “Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils”, *Fuel Processing Technology*, 90: 1023-1031

**Anusan P., Nakorn T., Tanogkiat K., Churat T. y Sunanta W. (2011)**, “Reaction Kinetics of Transesterification Between Palm Oil and Methanol under Subcritical Conditions”, *CS Canada EST*, 2: 35-42

**Berchmans H. J. y Shizuko H. (2008)**, “Biodiesel production from crude *Jatropha Curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids”, *Bioresource Technology*, 99: 1716-1721

**Berchmans H. J., Morishita K. y Takarada T. (2010)**, “Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha Curcas*–waste food oil mixture for biodiesel production”, *Fuel*, 104: 46-52

**Canakci M. y Van Gerpen J. (2001)**, “Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids”, *Trans ASAE*, 44: 1429–1436

**Carvalho D., Steidle A., Martins P. (2011)**, “Economic simulation of biodiesel production: SIMB-E tool”, *Energy Economics* 33 (6): 1138-1145

**Chardigny J., Clouet P., Combe N., Quignard-Boulangé A., Schmitt B., Lagarde M. y Leger C. (2007)**, “Metabolism of trans and conjugated fatty acids”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109: 930-934

**Charley H. (2005)**, “Tecnología de alimentos. Procesos químicos y físicos en la preparación de alimentos”, Ed. Limusa, México

**Clements L. y Hanna L. (1998)**, “The effects of catalyst free fatty acids and water on transesterification of beef tallow”, *Trans ASAE*, 41: 1261-1264

**Crabbe E., Nolasco H., Genta K., Kenji S. y Ayaaki I. (2001)**, “Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties”, *Process Biochemistry*, 37: 65-71

**Dalla C., Pisarello M y Querini C. (2006)**, “Procesos de producción de Biodiésel: Uso de Materias Primas Alternativas y de Alta Acidez”, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

**Darnoko D., Cheryan M. (2000)**, “Kinetics of palm oil transesterification in a *batch* reactor”, *Journal of the American Oils Chemists Society*, 77: 1263-1267

**Demirbass A. (2008)**, “Biodiesel, a realistic fuel alternative for diésel engines”, ed. Springer, Inglaterra

**Dowaki K., Ohta T., Kasahara Y., Kameyama M., Sakawaki K. y Mori S. (2007)**, “An economic and energy analysis on bio-hydrogen fuel using a gasification process”, *Renewable Energy*, 32: 80–94

**Drapcho C., Nhuan N. y Walker T. (2008)**, “Biofuels Engineering Process Technology”, ed. Mc. Graw Hill

**Fei K., Kansedo J. y Teong K. (2010)**, “Biodiésel Production from Palm Oil via Heterogeneous Transesterification: Optimization Study”, Chemical Engineering Communications, 197: 1597-1611

**Feiyan X., Zhang X., Luo H. y Tianwei T. (2006)**, “A new method for preparing raw material for biodiesel production”, Process Biochemistry, 41: 1699-1702

**Friedman B. y Pryde E. (1998)**, “Variables affecting the yield of fatty ester from transesterified vegetable oils”, Journal of American Oil Chemists Society, 61: 1638-1643

**Fröhlich A. y Rice B. (2005)**, “Evaluation of Camelina sativa oil as a feedstock for biodiesel production”, Industrial Crops and Products, 21: 25-31

**Foubert I., Vereecken R., Smith K. y Dewetinck K. (2006)**, “Relationship between crystallization behavior, microstructure and macroscopic properties in Trans containing and Trans free coating fats and coatings”, Journal of Agricultural Food Chemistry, 54: 7256-7262

**Fukuda H. y Kondo A. (2001)**, “Biodiesel fuel production by transesterification of oils”, Journal of Bioscience and Bioengineering, 92: 405-416

**Gemma V., Martinez M. y Aracil J. (2006)**, “A comparative study of vegetable oils for biodiesel production in Spain”, Energy & Fuels, 20: 394-398

**Gerpen J. y Shresta D. (2005)**, “Biodiesel Energy Balance”, Department of biological and agricultural Engineering, University of Idaho

**Graboski M. y McCormick R. (1998)**, “Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diésel engines”, *Programming Energy Combustion Science*, 24: 125–164

**Graciani E. (2006)**, “Los aceites y grasas, composición y propiedades”, Ed. Mundi Prensa

**Grady C., Daigger G. y Lim H. (1999)**, “Biological Wastewater Treatment”. 2da. Edición. Marcel Dekker, Inc: New York, NY

**Hameed B., Lai F. y Chin H. (2009)**, “Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis Guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process”, *Fuel Processes Technology*, 90 (4): 606–610

**Hancock R. y Mackinson R. (1983)**, “Process for the production of esters in presence of heterogeneous esterification catalyst” U.S. patent 4374273

**Hass M., McAloon A., Yee W., Foglia T. (2009)**, “A process model to estimate biodiesel production costs”, *Bioresource Technology*, 97: 671-678

**Jiménez A. (2003)**, “Diseño de Procesos en Ingeniería Química”, Ed. Reverte, México

**Kansedo J., Lee K. y Bhatia S. (2009)**, “Biodiesel production from palm oil via heterogeneous Transesterification”, *Biomass and Bioenergy*, 33 (2): 271–276

**Katschmitt M. y Reinhart G. (1997)**, “Información general del ciclo de vida del biodiésel”, National Biodiesel Board (USA)

**Kiwjaroun Ch., Tubtimdee Ch. y Piumsomboon P. (2009)**, “LCA Studies Comparing Biodiesel Synthesized by Conventional and Supercritical Methanol Methods”, *Journal of Cleaner Production*, 17: 143-153



**Komers K., Stloukal R., Machek J., Skopal F. y Komersová A. (1998)**, “Biodiesel fuel from rapeseed oil, methanol and KOH. Analytical methods in research production”, *Fett/Lipid*, 100: 507-512

**Komers K., Stloukal R., Machek J. y Skopal F. (2002)**, “Kinetics and mechanism of the KOH- catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production”, *European Journal of Lipid Science Technology*, 104: 728-737

**Lang X. (2001)**, “Preparation and characterization of bio-diésels from various bio-oils”, *Bioresource Technology*, 80: 53-62

**Lee S., Posarac D., Ellis N. (2011)**, “Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol”, *Chemical Engineering Research and Design*, 89: 2626-2642

**López M., Zafra M., Martín D., Mariscal R., Cabello F., Moreno R., Santamaría J. y Fierro J. (2007)**, “Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73: 317-326

**Martines J., Burnquist H. y Vian C. (2006)**, “Bioenergy and the rise of sugarcane-based ethanol in Brazil”, *Choices*, 21: 91–96

**Meneghetti S., Meneghetti R. y Wolf C. (2006)**, “Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis”, *Energy & Fuels*, 20: 2262-2265

**Moreira A. y Victor H. (2007)**, “Biodiesel Synthesis by Enzymatic Transesterification of Palm Oil with Ethanol Using Lipases from Several Sources Immobilized on Silica–PVA”, *Energy & Fuels*, 21: 3689-3694

**Nahiro T. y Sekiguchi Y. (2007)**, “Microbial communities in anaerobic digestion processes for waste and wastewater treatment: A microbiological update”, *Current Opinion in Biotechnology*, 18: 273–278

**Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A. y Jai-in S. (2009)**, “A comparative study of  $\text{KOH}=\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{KOH}=\text{NaY}$  catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil”, *Renewable Energy*, 34 (4): 1145–1150

**Osmont A. y Catoire L. (2007)**, “Thermochemistry of methyl and ethyl esters from vegetable oils”, *International journal of chemical Kinetics*, 39: 481-491

**Pessoa A., Conceicao I., Menossi M., Revert R., Ortega S. y Vessoni T. (2005)**, “Perspectives on bioenergy and biotechnology in Brazil.” *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121: 59–70

**Raheman H., Kumar A. y Kumar A. (2007)**, “Biodiesel production from *Jatropha* oil (*Jatropha Curcas*) with high free fatty acids: an optimized process”, *Biomass and bioenergy*, 31: 569-575

**Ramadha A., Jayaraj S. y Muraleedharan C. (2005)**, “Biodiesel production from high FFA rubber seed oil”, *Fuel*, 84: 335-340

**Recinos G., Rodríguez A., Hernández C. y Yeomans J. (2005)**, “Metodología para la fabricación de biodiésel a partir de aceite de palma africana (*Elais Guineensis*) y aceite de soya usado”, *Tierra Tropical*, 1: 51-59

**Reith J., Wijffels R. y Barren H. (2003)**, “Bio-methane and Bio-hydrogen: Status and Perspectives of Biological Methane and Hydrogen Production”, *Dutch Biological Hydrogen Foundation: The Netherlands*

**Rothenberg G., Dimian A. y Kiss A. (2005)**, “Solid acid catalyst for biodiesel production”, *Full Papers*. DOI 10.1002/adsc. 200505160

**Santibáñez J., Gonzalez J., Ponce J., Serna M. y Halwagi M. (2011)**, “Optimal planning of a biomass conversion system considering economic and environmental aspects”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50: 8558-8570

**Shashikant V. y Raheman H. (2005)**, “Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids”, *Biomass and Bioenergy*, 28: 601-605

**Senoz S., Angin D. y Yorgun S. (2000)**, “Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil”, *Biomass and Bioenergy*, 19: 271-279

**Siti Z., Chao L., Shaik R. y Yi H. (2005)**, “a two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil”, *Bioresource Technology*, 96: 1889-1896

**Soares C., Cordeiro G. y Pereira L. (2008)**, “A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetables oils”, *Catalyst Communications*, 9: 2140-2143

**Sorín C. y Alexandre C. (2008)**, “Chemical Process Design”, ed. Wiley

**Soumanou M. y Bornscheuer U. (2003)**, “Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil”, *Enzyme and microbial technology*, 33: 97-103

**Vatani A. y Merphooya M. (2007)**, “Prediction of Standard Enthalpy of Formation by a SQPR Model”, *International journal of molecular sciences*, 8: 407-432

**Vélez A., Hegel P. y Brignole E. (2010)**, “Density and Conversion in Biodiesel Production with Supercritical Methanol”, *Industrial and Engineering Chemistry*, 49: 7666-7670

**Xiao M., Sini M. y Obbard J. (2010)**, “A new isolated fungal used as whole-cell biocatalyst for biodiesel production from palm oil”, *GCB Bioenergy*, 2: 45-51

**Xiaoling M. y Qingyu W. (2006)**, “Biodiesel production from heterotropic microalgal oil”, *Bioresource Technology*, 97: 841-846

**Yuan W. y Zhang Q. (2005)**, “Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels”, *Fuel*, 84: 943-950

**Zhang Y., Dube M., McLean D. y Kates M. (2003)**, “Biodiesel production from waste cooking oil”, *Bioresource Technology*, 89: 1-16

**Zheng S., Kates M., Dube M. y McLean D. (2006)**, “Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil”, *Biomass and Bioenergy*, 30: 267-272

**Zieba A. y Matachowski L. (2009)**, “Methanolysis of castor oil catalyzed by Solid Potassium and cesium salts of 12-thungstophosphoric acid”, *Catalysis Letters*, 127: 183-194

<http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/>

<http://www.ethanolrfa.org/news/entry/global-ethanol-production-to-reach-85.2-billion-litres-in-2012/>

<http://www.worldenergyoutlook.org/>

[http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM\\_MARKETS\\_MONITORING/Oilcrops/Documents/Food\\_outlook\\_oilseeds/Food\\_outlook\\_Nov\\_12.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Oilcrops/Documents/Food_outlook_oilseeds/Food_outlook_Nov_12.pdf)

## APÉNDICES

### A-I. PREPARACIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS PARA ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

#### AI.1 OBJETIVO

Esta técnica provee de un medio para preparar ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga para análisis posteriores de cromatografía como lo indican los métodos oficiales AOCS Ch 2-91 (Cromatografía capilar de aceite de oliva), Ce 1-62 (Cromatografía de grasas y aceites por columna empacada), Cc 1 b-89 (CIS y TRANS en aceites marinos por cromatografía capilar).

#### AI.2 ALCANCE

Aplicable a grasas comunes, aceites y ácidos grasos con excepción a grasas de leche. Los insaponificables que no son removidos y están presentes en gran cantidad pueden interferir en análisis posteriores.

#### AI.3 MATERIALES

- Matracas de ebullición de 50 y 125 ml, de fondo plano o matraces Erlenmeyer con junta 24/40.
- Condensador o enfriador de agua Liebig o West con chaqueta de 20-30 cm y junta 24/40.
- Embudo de separación de 250 ml.
- Matracas de ebullición de 200 ml.

#### AI.4 REACTIVOS

- Reactivo BF<sub>3</sub> (Trifloruro de Boro) en metanol al 12-15%, o comercial al 14 y 15% en solución.
- Hidróxido de sodio 0.50 N en metanol.
- Solución saturada en agua de NaCl.
- Heptano o hexano grado cromatográfico.

## AI.5 PROCEDIMIENTO

De acuerdo a la tabla AI.1, pesar el tamaño de la muestra. No se requiere precisión en la pesada, solo requiere conocerse para determinar el tamaño de matraz y la cantidad de reactivo que debe ser utilizado.

**Tabla AI.1** Peso de muestra y reactivos para cromatografía.

Muestra (mg)	Matraz (ml)	NaOH 0.50 N (ml)	BF3-Metanol (ml)
100-250	50	4	5
250-500	50	6	7
500-750	125	8	9
750-1000	125	10	12

Poner la muestra de grasa en un matraz de reacción de 50 o 125 ml, adicionar la cantidad especificada de NaOH en metanol y un chip de ebullición. Conectar al condensador y calentar ligeramente sobre un baño de vapor hasta que los glóbulos de grasa queden disueltos. Este paso deberá tomar entre 5 y 10 min. Adicionar posteriormente la cantidad especificada de BF<sub>3</sub> en metanol a través del condensador y dejarlo en ebullición por 2 minutos. Finalmente adicionar de 2 a 5 ml de heptano, quitar el condensador y enfriar. Después de ello pasar el contenido del matraz a un embudo de separación y remover el heptano del resto de la mezcla (Esto es posible debido a que el heptano no es soluble con el producto saponificado y permanece en la parte inferior del embudo de separación). La concentración de FAME en heptano es de aproximadamente 0.50%. Inyectar 0.20 µl para el análisis usando una inyección Split en cromatógrafo de columna capilar.

## AI.6 CROMATOGRAFÍA Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

Es importante recordar que la comparación entre los tiempos de retención conocidos de un estándar (GLC referencia estándar, Check Prep Inc.) y los de la muestra a identificar es uno de los fundamentos de operación para un cromatógrafo.

Los FAME de la mezcla de referencia estándar son cuidadosamente preparados y pesados. El peso y porcentaje de cada uno de los componentes están certificados para cada ampula de 100 mg. Se realizan las curvas de calibración para diferentes disoluciones del estándar conocido donde se encuentran todos los ácidos grasos posibles encontrados en cualquier muestra de aceite.

La cromatografía de gases para una columna capilar está equipada con el detector de ionización de flama (FID), la temperatura programable es del rango 50-250 °C y un multi-inyector. El gas de acarreo es hidrógeno o helio al 99.99% de pureza.

La columna utilizada es: CP-Sil88, 100% Cianopropil-polisiloxano, de 100 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno, 0.25 µm de espesor de película, catálogo 7489. Esta columna es usualmente recomendada para el análisis de los ácidos grasos aunque este suele ser de una duración prolongada (60 min). Además la columna mencionada se recomienda para una óptima separación de los ácidos grasos oleicos y linoleicos en aceites hidrogenados o desodorizados.

## **AI.7 CONDICIONES DE OPERACIÓN**

- Presión de gas de arrastre (KPa): 150
- Temperatura del detector (°C): 300
- Temperatura del inyector: No calentada
- Temperatura inicial (°C): 60
- Tiempo inicial (min): 5
- Flujo de calentamiento #1 (°C / min): 15
- Temperatura intermedia #1 (°C): 165
- Tiempo intermedio #1 (min): 1
- Flujo de calentamiento #2 (°C / min): 2
- Temperatura intermedia #2 (°C): no
- Tiempo intermedio #2 (min): no
- Temperatura final (°C): 225
- Tiempo final (min): 17
- Tiempo total de corrida (min): 61

## **AI.8 PRECAUCIONES**

El hexano y el heptano son extremadamente flamables, usar un extractor puede resultar efectivo para las operaciones. Evitar electricidad estática. El reactivo BF<sub>3</sub> en metanol tiene una vida media limitada, aun cuando es refrigerada y en ausencia de luz. El

uso de soluciones que no estén recién preparadas o muy concentradas puede producir pérdidas apreciables de ácidos grasos poli-insaturados.

## **AI.9 REFERENCIAS**

- ✓ **Metcalfe L., Schmitz A., Pelka J. (1966)**, “Rapid preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis”, *Anal Chem*, 38: 514-515.
- ✓ **Bannon C., Craske J., Trong N., Harper N., O'Rourke K. (1982)**, “Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability: II. Methylation of fats and oils with boron trifluoride-methanol”, *J Chromatog*, 247: 63-69.
- ✓ Métodos estándar para análisis de grasas, aceites y derivados de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAQ).



## **A-II. ANÁLISIS DE ÍNDICE DE ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DE ACEITES**

### **AII.1 OBJETIVO**

Ésta técnica provee las directrices para realizar el análisis de estabilidad oxidativa y térmica por el método Rancimat con el uso del modelo 679 de Metrohm, contemplando la etapa de preparación de muestras.

### **AII.2 ALCANCE**

Aplicado exclusivamente a muestras de aceite y grasas puros o productos de extracción.

Todos los aceites y grasas tienen una resistencia a la oxidación la cual depende del grado de saturación natural, de la adición de antioxidantes o de pro-oxidantes. En grasas y aceites la oxidación es lenta hasta que esta resistencia es vencida. Es entonces cuando el punto de oxidación se acelera y se vuelve rápido. La longitud de tiempo antes de que este paso suceda, es la medida de la resistencia a la oxidación y es referida como periodo de inducción.

El periodo de inducción se determina pasando el aire purificado a las muestras de aceite, las cuales al oxidarse producen ácidos orgánicos que incrementan la conductividad del agua desionizada, del recipiente y de los vapores producidos por la oxidación.

### **AII.3 PROCEDIMIENTO**

1. Preparación de la muestra la cual debe fundirse completamente en un baño de agua a una temperatura de 10 °C por encima de su punto de fusión y verificar que la muestra esté libre de humedad, en caso contrario deberá filtrarse para secar evitando siempre un calentamiento excesivo y prolongado.
2. En una vasija perfectamente limpia y seca pesar 2.50 g de aceite e introducirla en un recipiente de reacción.
3. Poner la junta del recipiente de reacción que lleva el tubo para circularlo con aire y verificar que esté sumergida en la muestra por lo menos 2 mm sin tocar el fondo.

Poner un poco de vaselina alrededor de las juntas para facilitar el ensamblado posterior.

4. Verificar que el equipo esté encendido y observar que la temperatura y la programación general del mismo sea la requerida para el análisis.
5. Colocar el recipiente con la muestra en la unidad húmeda del equipo a utilizar e identificar las muestras adecuadamente.
6. Colocar en las vasijas de medición agua destilada con una conductividad menor a 5  $\mu\text{S}$ . En caso de periodos mayores a 4 horas será conveniente reponer la perdida por evaporación en relación a 7 ml de agua por día.
7. Realizar las conexiones necesarias para controlar la estabilidad del equipo.
8. Controlar el flujo de aire entre 18 y 20 l/min.
9. Si la temperatura de análisis fue diferente a 100 °C y se desea reportar a esta temperatura, multiplicar el número de horas obtenidas a la temperatura de análisis de acuerdo a la siguiente relación.

- 110 °C multiplicar por 2
- 120 °C multiplicar por 4
- 130 °C multiplicar por 8
- 140 °C multiplicar por 16

#### **AII.4 REFERENCIAS**

- ✓ **Metrohm International Hedquarters (2013)**, “Instructivo Metrohm para uso del Rancimat 679”. <http://www.metrohm-mexico.com/index.html>.
- ✓ **Brühl L. (1993)**, “Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes”, AOCS Press, Method Cd 12b-92.

## **A-III. CONTENIDO DE HUMEDAD Y MATERIA VOLÁTIL**

### **AIII.1 OBJETIVO**

Proveer los lineamientos del método análisis para determinar la humedad y alguna materia volátil existentes en una muestra de aceite o grasa de las etapas del proceso en que se requiera.

### **AIII.2 ALCANCE**

Aplicable a todas las grasas y aceites ordinarios.

### **AIII.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

El agua tiende a precipitarse en las muestras fundidas, por lo que se debe tener cuidado de mezclar la forma de tal manera que el agua se distribuya uniformemente. Suavizar la muestra sin fundir, con calor suave y agitación eficiente ayudará a obtener resultados confiables en la cantidad de agua.

### **AIII.4 PROCEDIMIENTO**

1. Pesar de 5 a 20 gramos de muestra bien mezclada dentro de un vaso de precipitado previamente secado, enfriado y tarado.
2. Calentar la muestra sobre la parrilla, girando el vaso con la mano, suavemente para evitar que como resultado de la ebullición salpique agua.
3. La aprobación del punto final puede ser juzgada por el cese de burbujas de vapor y la ausencia de ebullición. Otro método para apreciar el punto final es colocar un vidrio de reloj seco y limpio sobre el vaso de precipitados. La evolución del vapor es indicada por la condensación sobre el vidrio de reloj. La temperatura de la muestra no debe exceder de 130 °C excepto en la parte final de la prueba.
4. Enfriar a temperatura ambiente en un desecador y llevar a peso constante.

### AIII.5 CALCULOS

$$\% \text{ de humedad y materia volátil} = \frac{\text{Pérdida de peso} * 100}{\text{Peso de la muestra}}$$

### AIII.6 REFERENCIAS

- ✓ **Brühl L. (1993)**, “Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes”, AOCS Press, Method Ca 2b-38.

## **A-IV. PORCENTAJE DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES EN GRASAS Y ACEITES**

### **AIV.1 OBJETIVO**

Determinar la cantidad de ácidos grasos libres presentes en un aceite vegetal en cualquier etapa del proceso.

### **AIV.2 ALCANCE**

Aplicable a todos los aceites y grasas vegetales y animales, crudos o refinados, incluyendo aceites marinos.

### **AIV.3 FUNDAMENTO**

La acidez, o cantidad de ácidos grasos libres en una grasa o productos derivados, puede expresarse de diversas formas. Cuando se trata de aceites y grasas comestibles, expresar la acidez en por ciento de ácidos grasos libres es conveniente, en tanto que el empleo de índice de acidez o índice de neutralización puede ser más adecuado cuando se trata de ácidos grasos y jabones comerciales (Mehlenbacher, 1977).

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

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

La mayor parte de los métodos normalizados especifican actualmente el empleo de alcohol etílico. Sin embargo, su empleo tiene algunas desventajas. Las grasas y aceites, así como los ácidos grasos vegetales, son solubles en alcoholes de mayor peso molecular,

aunque está demostrado que el isopropanol podría sustituir al etanol como disolvente en la valoración de la acidez libre de las grasas (Jamieson, 1949).

#### **AIV.4 MATERIAL**

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

#### **AIV.5 REACTIVOS**

1. Alcohol etílico al 95%. Otro disolvente que puede usarse con aceites vegetales crudos y refinados es el isopropanol al 99%.
2. Solución de hidróxido de sodio (ver concentración en tabla IV.1).
3. Solución de fenolftaleína (1% en alcohol de 95%).

#### **AIV.6 PROCEDIMIENTO**

1. Las muestras deben mezclarse bien y estar completamente líquidas. No calentar la muestra más de 10 °C arriba del punto de fusión.
2. De acuerdo con las especificaciones de la tabla IV.1, para determinar el peso de la muestra para diferentes rangos de ácidos grasos, pesar lo designado en un matraz Erlenmeyer de 250 ml.

**Tabla IV.1** Cantidades sugeridas de acuerdo al porcentaje de FAME

Ácidos grasos libres %	Peso de muestra	Volumen de alcohol	Concentración de álcali
0-0.2	56.40	50	0.10
0.2-1.0	28.20	50	0.10
1.0-30	7.05	75	0.25
30-50	7.50	100	0.25
60-100	3.52	100	1

- Adicionar la cantidad especificada de alcohol neutralizado y unas gotas de indicador.
- Titular con una solución estándar de hidróxido de sodio, agitando vigorosamente hasta la primera aparición de color rosa permanente, de la misma intensidad del alcohol neutralizado. Antes de la adición de la muestra, el color debe persistir por 30 segundos.

#### AIV.7 CÁLCULOS

El porcentaje de ácidos grasos, en la mayoría de las grasas y aceites, es calculado como oleico. Otros como el aceite de coco y el de almendra de palma son frecuentemente expresados como ácido láurico y el aceite de palma es comúnmente expresado en términos de ácido palmítico.

$$\% \text{ ácidos grasos libres como oléico} = \frac{\text{ml de álcali} * N * 28.20}{\text{Peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ ácidos grasos libres como láurico} = \frac{\text{ml de álcali} * N * 20}{\text{Peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ ácidos grasos libres como palmítico} = \frac{\text{ml de álcali} * N * 25.60}{\text{Peso de la muestra}}$$

## AIV.8 REFERENCIAS

- ✓ **Mehlenbacher V. (1997)**, “Enciclopedia de la química industrial. Tomo 6. Análisis de grasas y aceites”, Ediciones Urno.
- ✓ **Jamieson G. (1949)**, “Vegetable fats and oils”, Ed. Reinhold Publishing Co.



## A-V INDICE DE YODO Wijs (AOCS Tg1-64)

### AV.1 OBJETIVO

Este método determina el grado de insaturación (número de dobles enlaces) en un aceite vegetal. La insaturación es una propiedad deseable que lo mantiene líquido a bajas temperaturas, pero indeseable en lo que se refiere a estabilidad oxidativa.

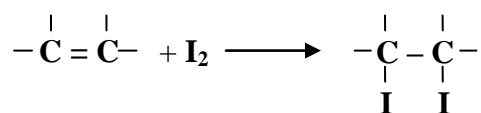
### AV.2 ALCANCE

Aplicable a aceites y grasas vegetales.

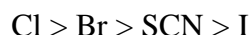
### AV.3 FUNDAMENTO

Una propiedad distintiva de los compuestos de carbono no saturados es su capacidad de adicionar halógenos, hidrógeno, sulfocianógeno y sales de mercurio en los enlaces no saturados. Esta propiedad se emplea para la estimación cuantitativa de la insaturación. Otras características relacionadas con la insaturación y utilizadas en alguna extensión en su evaluación son la adsorción espectroscópica ultravioleta, el índice de refracción y la constante dieléctrica.

Los métodos de halogenación, en particular el índice de yodo, son las mediciones más corrientes de la insaturación total. Se supone que la adición de halógeno a los enlaces no saturados es generalmente una simple adición.



No obstante, en el caso de compuestos no saturados de cadena larga, tiene lugar simultáneamente, aunque en menor extensión, una sustitución. La reactividad del halógeno determina, hasta cierto punto, la extensión a la que puede tener lugar dicha sustitución. El orden de reactividad de los pseudohalógenos con materias grasas no saturadas es:



El uso del color no es muy satisfactorio debido a su gran actividad que origina la sustitución. El bromo también sustituye, aunque en menor grado que el cloro. El yodo casi sustituye, pero no en cualquier condición de análisis; la velocidad de adición del yodo a los

enlaces no saturados de las grasas y ácidos grasos es demasiado lenta para ser práctica. Las combinaciones de halógenos, tales como los monocloruros y el monobromuro de yodo, poseen las más óptimas propiedades. En consecuencia, cualquiera de los dos son muy utilizados para medir la insaturación total (Mehlenbacher, 1977).

El índice de yodo es una medida del grado de insaturación de los componentes de una grasa. Será tanto mayor como mayor sea el número de dobles enlaces por unidad de grasa, utilizándose por ello para comprobar la pureza y la identidad de las grasas (por ejemplo, el índice de yodo del ácido oleico es de 90, del ácido linoleico es de 181 y del ácido linolénico 274). A la vez que los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados se determinan también las sustancias acompañantes insaturadas (por ejemplo los esteroides).

#### **AV.4 MATERIAL**

- 2 Matraces aforados 500 ml
- 1 Matraz aforado 1 l
- 1 Probeta graduada 100 ml
- 1 Bureta 50 ml
- 1 Vaso de precipitado 400 ml
- 4 Matraces Erlenmeyer 250 ml
- 2 Pipetas 10 ml
- 1 Frasco ámbar 500 ml
- 1 Soporte universal
- 1 Pinzas para bureta
- 1 Balanza analítica

#### **AV.5 REACTIVOS**

1. Cloroformo
2. Yodo
3. Yoduro de potasio al 15%
4. Tiosulfato de sodio 0.10 N
5. Ácido acético glacial

6. Almidón
7. Agua destilada

### **AV.6 PREPARACIÓN DEL REACTIVO DE HANUS**

Disolver 13.20 g de yodo en 1 litro de ácido acético glacial que no muestre reducción alguna con dicromato ni con ácido sulfúrico. Añadir cantidad suficiente de bromo como para duplicar el contenido de halógeno. El yodo puede disolverse por calentamiento suave, pero la solución debe enfriarse cuando se añade el bromo.

Otra forma de preparar el reactivo de Hanus es disolver 10 g de monobromuro de yodo en 500 ml de ácido acético glacial. Conservar en frascos color ámbar o amarillos, provistos de tapón de vidrio esmerilado.

### **AV.7 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ALMIDÓN**

Se pesan 2 g de almidón, se agrega un poco de agua hasta formar una pasta homogénea la cual se diluye con 30 ml de agua y se vierte poco a poco en un litro de agua hirviendo; se deja en ebullición por 3 o 4 minutos más para posteriormente enfriar. Cuando los insolubles se han separado se decanta la solución y se conserva en frascos de vidrio.

### **AV.8 PROCEDIMIENTO**

- a) Pesar 0.25 g de muestra y colocarla en un matraz o frasco de 500 ml que contengan 10 ml de cloroformo.
- b) Añadir 25 ml de la solución de Hanus y dejar reposar durante exactamente 30 min, agitando de vez en cuando.
- c) Agregar 10 ml de yoduro de potasio al 15%, agitar a fondo y anexar 100 ml de agua hervida y fría.
- d) Valorar con tiosulfato de sodio 0.10 N hasta que casi desaparezca el color amarillo. Añadir el almidón y continuar la valoración hasta que haya desaparecido totalmente el color azul.
- e) Preparar y realizar simultáneamente con la muestra determinaciones en blanco.

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(B - S) * N * 12.69}{P}$$

Dónde:

B= valoración del blanco

S= Valoración de la muestra

N = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

P = Peso de la muestra en la alícuota valorada

## AV.9 REFERENCIAS

- ✓ **Mehlenbacher V. (1997)**, “Enciclopedia de la química industrial. Tomo 6. Análisis de grasas y aceites”, Ediciones Urno.

## **A-VI. DETERMINACIÓN DE JABÓN POR TITULACIÓN**

### **AVI.1 OBJETIVO**

Establecer lineamientos para la determinación de jabón en aceites y grasas, como oleato de sodio.

### **AVI.2 ALCANCE**

Aplicable a todas las muestras de aceites vegetales refinados

### **AVI.3 REACTIVOS**

- Acetona conteniendo 2% de agua, preparada por adición de 20 ml de agua destilada a 980 ml de acetona grado reactivo
- Solución indicadora de azul de bromofenol al 1% en agua
- Ácido clorhídrico 0.01 N, recientemente estandarizado
- Hidróxido de sodio al 0.01 N, recientemente estandarizada

### **AVI.4 PROCEDIMIENTO**

1. Antes del análisis, preparar la solución de prueba por adición de 0.5 ml de indicador de azul de bromofenol por cada 100 ml de solución acuosa de acetona y titular con HCl 0.01 N o con una solución de NaOH 0.01 N hasta que la solución alcance una tonalidad amarilla.
2. Pesar 40 g de aceite o grasas a analizar dentro de un tubo de ensaye, el cual ha sido enjuagado con la solución acuosa de acetona.
3. Adicionar 1 ml de agua a la muestra de prueba, calentar en un baño de agua caliente y agitar vigorosamente. Adicionar 50 ml de la solución de prueba. Después de calentar y agitar el tubo dejar reposar el contenido hasta la separación de las 2 fases formadas. Si existe jabón presente en el aceite o grasa la fase superior se colorea de verde o azul.

4. Si colorea verde o azul adicionar suavemente HCl 0.01 N con una microbureta hasta que la tonalidad cambie a amarilla. Repetir el calentamiento, agitación y adición de HCl 0.01 N hasta que el color amarillo de la fase de arriba sea permanente. Registrar el volumen total de HCl requerido en ml.

### AVI.5 CALCULOS

$$PPM \text{ de jabón (como oleato de sodio)} = \frac{(mls - mlb) * N * 30,440}{w}$$

Dónde:

mls = Volumen de HCl obtenido en 3.

mlb = Volumen de HCL obtenido en 4.

N = normalidad del HCl

w = peso de la muestra

Nota: para altos contenidos de jabón se recomienda pesar un aproximado de 4 g de muestra.

### AVI.6 REFERENCIAS

- ✓ **Brühl L. (1993)**, “Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes”, AOCS Press, Method Cc 17-95.

---

## A-VII. DETERMINACIÓN CALORIMÉTRICA (ASTM D240-92)

### AVII.1 OBJETIVO

Determinar experimentalmente la capacidad calorífica empleando una muestra capaz de producir una cantidad conocida de calor. Posteriormente calcular la cantidad de calor para una muestra de peso conocido.

### AVII.2 INTRODUCCIÓN

Casi todas las reacciones químicas absorben o liberan energía, generalmente en forma de calor. Es importante entender la diferencia entre energía térmica y calor. El calor es la transferencia de energía térmica entre 2 cuerpos que se encuentran a diferentes temperaturas. Con frecuencia se habla de “flujo de calor” desde un objeto caliente hacia uno frío. A pesar de que el término calor por sí mismo no implica una transferencia de energía, generalmente se habla de “calor absorbido” o “calor liberado” para describir los cambios energéticos ocurridos durante un proceso.

Las reacciones que ocurren durante un proceso pueden ser endotérmicas si absorben calor o exotérmicas si lo desprenden. Los cambios endotérmicos se expresan con signo positivo y los exotérmicos con signo contrario de acuerdo a la primera ley de la termodinámica. El cambio de entalpía ocurrido en la reacción directa es exactamente opuesto en la reacción inversa. Este efecto térmico es el mismo sin importar si la reacción ocurre en una o varias etapas. La magnitud del cambio depende de la constitución, estado físico de los reactivos y productos y de la expresión estequiométrica. Los cambios térmicos pueden ocurrir a presión constante o a volumen constante y se expresan con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H = q_p = 0$$

$$\Delta E = q_v = 0$$

Dónde:

$\Delta H$ =Cambio de entalpía

$\Delta E$ = Cambio de energía

La  $\Delta H$  se puede determinar experimentalmente midiendo el flujo de calor que acompaña a una reacción a presión constante y la  $\Delta E$  a volumen constante.

A nivel laboratorio los cambios de calor de los procesos físicos o químicos se miden con un calorímetro, el cual es un recipiente cerrado diseñado específicamente para este propósito. El estudio de calorimetría depende de la comprensión de los conceptos de calor específico y capacidad calorífica.

El calor específico ( $S$ ) de una sustancia es la cantidad de calor necesaria para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de sustancia. La capacidad calorífica ( $C$ ) de una sustancia es la cantidad de calor requerida para elevar en un grado centígrado la temperatura de una determinada cantidad de sustancia.

El calor específico es una propiedad intensiva, en tanto que la capacidad calorífica es extensiva. La relación entre la capacidad calorífica y el calor específico de una sustancia es:

$$C = m \cdot S$$

Donde  $m$  es la masa de la sustancia en gramos.

Como se ha mencionado, dependiendo de la naturaleza del proceso que se estudia se emplearán las técnicas y equipos necesarios. En el caso particular de esta práctica solo se estudiarán los cambios de energía a volumen constante ya que por medio de una reacción de combustión se conocerá la capacidad calorífica del producto estudiado.

Para medir el calor de combustión se coloca una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero denominado bomba calorimétrica a volumen constante, que se llena con oxígeno a una presión promedio de 25 atm. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua y la muestra se enciende eléctricamente produciendo una cantidad de calor por la reacción de combustión que puede ser calculado con exactitud al registrar el aumento de la temperatura en el agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no existen pérdidas de calor hacia los alrededores durante el tiempo en que se realizan las mediciones. Como consecuencia, se puede decir que la bomba calorimétrica y el agua en la que se sumerge constituyen un sistema aislado y debido a que no entra ni sale calor del sistema se puede escribir entonces:

$$Q_{\text{sist}} = Q_{\text{agua}} + Q_{\text{bomba}} + Q_{\text{reac}} = 0$$



Donde  $Q_{\text{agua}}$ ,  $Q_{\text{bomba}}$  y  $Q_{\text{reac}}$  son los cambios de calor del agua, de la bomba y de la reacción respectivamente. De este modo:

$$Q_{\text{reac}} = -(Q_{\text{agua}} + Q_{\text{bomba}})$$

El signo negativo de esta ecuación indica que el calor es liberado de tal forma que para fines de cálculo se puede omitir quedando la ecuación como se muestra a continuación:

$$Q_{\text{reac}} = Q_{\text{agua}} + Q_{\text{bomba}}$$

La cantidad de  $Q_{\text{agua}}$  se obtiene por:

$$Q = m \cdot s \cdot \Delta t$$

Dónde:

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

$S$  = calor específico del agua = 4.18 J / g °C

El producto de la masa de la bomba por su calor específico es la capacidad calorífica de la bomba ( $C_{\text{calorímetro}}$ ) que permanece constante para todos los experimentos efectuados en dicha bomba.

$$C_{\text{calorímetro}} = m_{\text{bomba}} \cdot S_{\text{bomba}}$$

De aquí que:

$$Q_{\text{bomba}} = C_{\text{calorímetro}} \cdot \Delta t$$

La  $C_{\text{calorímetro}}$  se determina normalmente quemando una muestra que produce una cantidad de calor conocido. En este caso se emplea una pastilla de ácido benzoico proporcionada por Parr Instrument Company que certifica un  $\Delta H = 26.45$  MJ/ kg.

Puesto que las reacciones en esta bomba calorimétrica ocurren a volumen constante, el calor transferido corresponde al cambio de energía ( $\Delta E$ ) más que al cambio de energía ( $\Delta H$ ). Es posible corregir los cambios de calor medidos para obtener valores de  $\Delta H$  pero las correcciones no suelen ser significativas.

### AVII.3 EQUIPO Y MATERIAL

1. Bomba calorimétrica (Parr-1341)
2. Unidad de ignición con corriente de 4 amperes
3. Cronómetro
4. Termómetro
5. Báscula

6. Pinzas rectas
7. Pipeta de 5 ml

#### **AVII.4 REACTIVOS**

1. Ácido Benzoico (pastilla de 1 g aproximado)
2. Agua destilada
3. Filamento de ignición
4. 250 miligramos de biodiésel
5. Oxígeno
6. Solución 1 N de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

#### **AVII.5 METODOLOGÍA**

Montar el calorímetro y la bomba calorimétrica en un lugar donde no haya fluctuaciones bruscas de temperatura.

**a) Preparación de la muestra estándar para calibrar el equipo:**

Preparar algunas pastillas de ácido benzoico que no posean más de 1 gramo utilizando para ello una prensa pastilladora. Las pastillas no deben ser muy duras ya que la sustancia saltaría al quemarse y la combustión sería incompleta. Para el caso en cuestión se toman pastillas estándar incluidas con el equipo.

**b) Filamento de ignición:**

1. Cortar aproximadamente 10 cm de filamento de ignición delgado
2. Sujetar los extremos del filamento en los orificios de los electrodos rectos
3. Introducir la parte central del filamento a la cápsula que contiene la pastilla de ácido cuidando que el filamento se detenga con la pastilla. Conviene inclinar la cápsula hacia un lado para que la flama en la combustión no salga directamente sobre el electrodo recto.

**c) Introducción de oxígeno:**

1. Verificar que el anillo de contacto y el de neopreno estén en buenas condiciones para evitar fugas de gas.
2. Colocar la cabeza de la bomba en su cilindro y cerrar con la cachucha de rosca apretando firmemente con la mano.
3. Quitar el tapón de la válvula de la bomba
4. La conexión del tanque de oxígeno se une a la válvula de la bomba apretando moderadamente la unión con una llave de tuerca. La válvula de salida del tanque se deberá abrir  $\frac{1}{4}$  de vuelta.
5. La llave de llenado colocada al frente de la conexión se abre para dejar paso al oxígeno lentamente hasta alcanzar una presión aproximada de 25 atm para posteriormente cerrarla.

Si el oxígeno entra rápidamente puede esparcir la muestra y la presión es leída en el manómetro del regulador del tanque.

**!!!Advertencia!!!** Una presión mayor a 40 atm en la bomba puede provocar una explosión. Si por accidente la presión llega a esta magnitud es necesario vaciar la bomba, quitar la cabeza y pesar nuevamente la muestra antes de repetir la operación.

**d) Agua del calorímetro:**

Agregar 2,000 gramos de agua destilada a temperatura ambiente al recipiente para agua.

**e) Montaje del calorímetro:**

1. Colocar el recipiente para agua dentro de la camisa del calorímetro.
2. Introducir cuidadosamente la bomba dentro del recipiente con agua. La bomba debe ser colocada de forma que la terminal del electrodo permanezca cerca del alambre aislado de ignición.
3. Conectar la terminal con el alambre.
4. Colocar la cubierta en la camisa del calorímetro, con la escala del termómetro hacia el operador.

5. Asegurar la cubierta en el orificio especial de la camisa.
6. Colocar la banda en la polea y echar a andar el motor. La polea gira en dirección de las manecillas del reloj a 150 rpm aproximadamente.
7. La polea debe girar durante 5 min para alcanzar el equilibrio térmico.

**f) Encendido:**

1. Conectar el cordón de la unidad de ignición a los tornillos de contacto del calorímetro y a los contactos de la unidad marcados para 10 cm.
2. Tomar la temperatura del calorímetro cada minuto durante 5 minutos y tomar registrar el valor marcado como  $t_{\text{inicial}}$  cuando no existan cambios en la variable.
3. Presionar el botón de la unidad de ignición para encender el ácido benzoico y soltarlo una vez que el sistema eléctrico se abre.
4. A partir de este momento y hasta que la temperatura sea constante tomar lecturas cada minuto. Entonces se registra el valor constante como  $t_{\text{final}}$ .

**g) Desmontaje del aparato:**

1. Después de tomar las lecturas parar el motor, quitar el termómetro y la banda de la polea y levantar la cubierta del calorímetro. Desconectar el alambre aislado de ignición de la terminal de la bomba.
2. Sacar el recipiente para agua junto con la bomba. Sacar esta del recipiente y descargar los gases de la bomba desatornillando parcialmente el tapón de la válvula y apretando la válvula de retención con el mismo; esto debe hacerse lenta y uniformemente de modo que la operación dure más de un minuto.
3. Después de haber descargado los gases quitarla cachucha de rosca, levantar la cabeza de la bomba y colocarla en su soporte. Examinar el interior de la bomba para verificar si existe hollín u otra evidencia de combustión.
4. Agregar 5 ml de agua destilada dentro de la bomba para limpiar su interior. Recuperar este líquido y titular con una solución 1 N de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , tomar la lectura de gasto para cuestión de cálculos.

Hacer el mismo procedimiento pero ahora con el producto alimenticio elegido y finalmente realizar los cálculos.

## AVII.6 CÁLCULOS

$$HV = \frac{(\Delta T * W) - e_1 - e_2}{M} \quad (\text{Ec. AVII.1})$$

Dónde:

M = peso de la muestra.

$\Delta T$  = Incremento de la temperatura durante la combustión.

W = Energía equivalente del calorímetro determinada mediante estandarización con ácido benzoico (Cal / °C)

$e_1$  = Corrección en calorías de formación de  $\text{HNO}_3$  = (ml gasto de titulación)\*(1 Cal/ml).

$e_2$  = 2.30 Cal / cm \* ( $C_2$ )

$C_2$  = centímetros de hilo consumidos durante la combustión.

**Procedimiento de estandarización:** Este procedimiento es exactamente igual a la prueba que se hace con la muestra del problema. Se quema un pellet de ácido benzoico que debe estar entre 0.99 y 1.25 gramos de peso y se calcula la energía equivalente del equipo al sustituirla en la siguiente ecuación.

$$W = \frac{(H * m) + e_1 + e_3}{T} \quad (\text{Ec. AVII.2})$$

Dónde:

W = Energía equivalente del calorímetro (Cal / °C)

H = Calor de combustión estandarizado para la muestra de ácido benzoico (cal / g)

m = masa de la muestra de ácido benzoico.

T = Temperatura incrementada


$e_1$  = Corrección para el calor de formación de ácido nítrico (cal).

$e_3$  = Corrección para el calor de combustión del hilo de combustión quemado.

## AVII.7 REFERENCIAS

- ✓ **Universidad Iberoamericana de Chile (2010)**, “Manual de prácticas de laboratorio de Química Analítica”.
- ✓ **Parr Instrument Company (2013)**, “Instrucciones de operación del calorímetro de chaqueta lisa 1341”, <http://www.parrinst.com/products/oxygen-bomb-calorimeters/1341-plain-jacket-bomb-calorimeter/>

## A-VIII. APERTURA Y ENTORNO DE SUPER PRO DESIGNER 8.5®

Para comenzar a utilizar este simulador una vez que ya ha sido instalado en equipos con sistema operativo Windows se debe acceder primeramente al menú inicio, localizado en la parte inferior izquierda del escritorio. Posteriormente se accede al menú programas y se selecciona la carpeta Super Pro Designer 8.5® dentro de la cual se da un clic en la opción Super Pro Designer 8.5® . Con ello se abrirá el programa y el usuario podrá comenzar con la simulación que requiera realizar.

Una vez que el usuario ha abierto Super Pro Designer 8.5® para comenzar a trabajar, es necesario especificar en un inicio aquello que requiera hacer en ese momento. Para ello se hace necesario haber seleccionado este software dentro del entorno gráfico de Windows, enseguida de lo cual aparece una ventana en la que se elige la actividad que se desea realizar. Las opciones disponibles son:

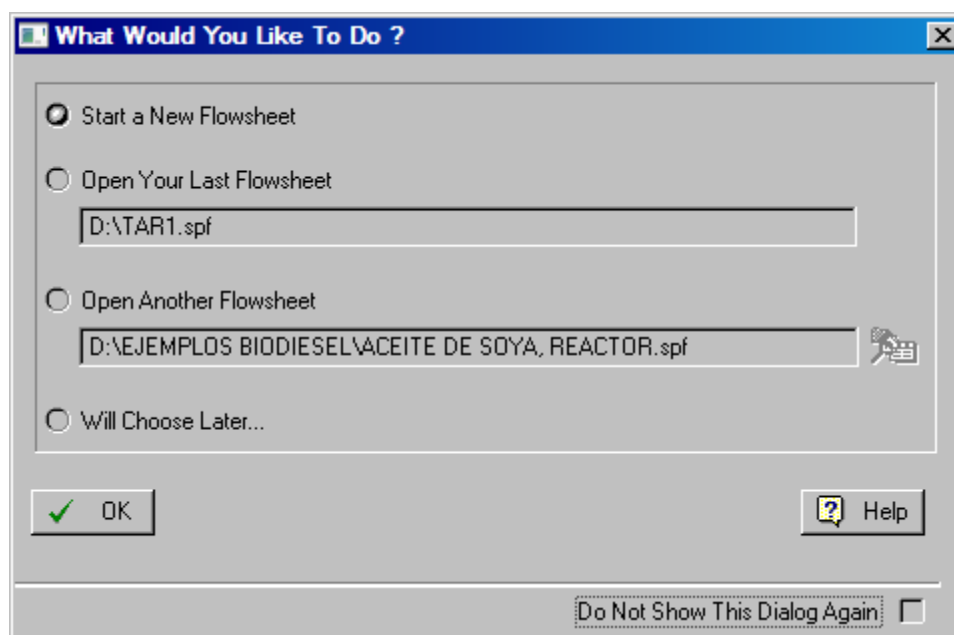


Figura AVIII.1 Pantalla de inicio de Super Pro Designer 8.5®.

Comenzar un nuevo diagrama de flujo (*Start a New Flowsheet*): Esta opción se elige la primera vez que se abre el Super Pro Designer 8.5® o cuando se requiere comenzar con un nuevo archivo. Es decir, cuando se requiere realizar un nuevo ejemplo.

Abrir el último diagrama de flujo (*Open your last flowsheet*): Esta opción es normalmente utilizada cuando se requiere continuar con un ejemplo que por alguna causa quedó inconcluso. Esta opción abrirá el último diagrama de flujo que haya sido guardado en el programa.

Abrir otro diagrama de flujo (*Open Another Flowsheet*): Opción utilizada en el caso que se requiera abrir un diagrama de flujo que haya sido guardado con anterioridad pero que no necesariamente es el último con el que se trabajó.

Elegir en otra ocasión (*Will choose Later*): Esta opción es la menos recomendada ya que se utilizará únicamente en el caso de que el usuario no desee trabajar con algún diagrama de flujo. Super Pro Designer 8.5® se abrirá pero no mostrará ninguna opción de trabajo.

Aunada a estas opciones se encuentra la opción “*Do Not Show This Dialog Again*”, esta opción se utilizará conjuntamente con alguna de las otras tres mencionadas y servirá única y exclusivamente en el caso de que el usuario desee realizar siempre la misma acción. Es decir, si se selecciona la primera opción junto con esta casilla el programa abrirá siempre un nuevo diagrama de flujo al momento de iniciarse. En el caso de seleccionarse la segunda opción el programa siempre abrirá el último archivo con el que se trabajó. Esto mismo sucederá con las otras dos opciones.

Posteriormente, ya que se ha seleccionado la opción con la cual se quiere comenzar el programa, se debe dar la orden de aceptar esa opción oprimiendo el botón OK.

Una vez que se ha seleccionado la opción de “Abrir un nuevo Diagrama de Flujo”, aparece entonces un nuevo menú en el cual se despliegan los tipos de procesos con los cuales puede trabajar una planta y se pide entonces seleccionar un tipo de proceso.



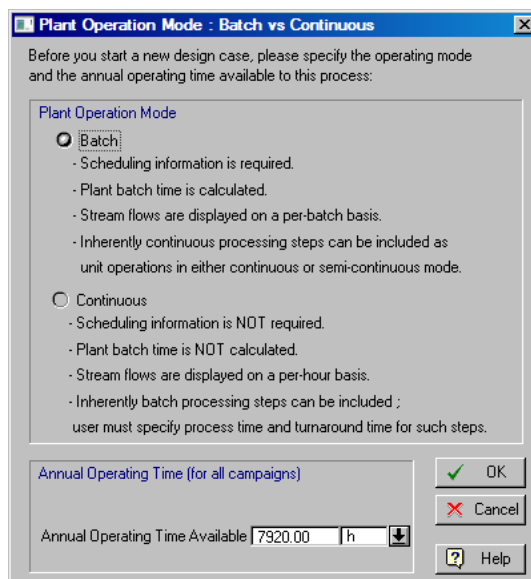


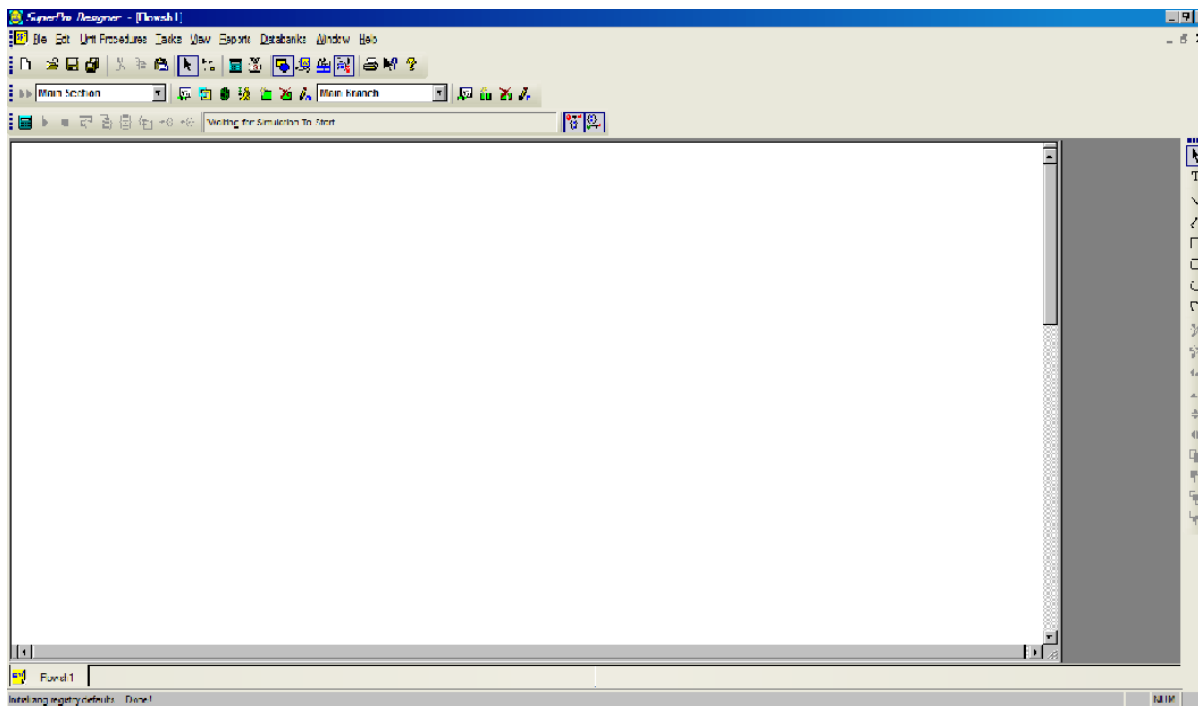
Figura AVIII.2 Selección del tipo de proceso de trabajo.

Las opciones disponibles para trabajar son los procesos Continuos y los procesos Por lotes (*Batch*). La selección de uno de estos modos depende del tipo de proceso con el cual el usuario identifique más al proceso que desea simular. Las características de cada uno son mostradas en la siguiente tabla.

Tabla AVIII.1 Características de los procesos manejados por Super Pro Designer 8.5®.

Continuo	Por Lotes ( <i>Batch</i> )
No se requiere información de programación.	Se requiere tiempo de programación
No se calcula tiempo de proceso por lote.	Se calcula el tiempo de proceso por lote.
Los flujos de corrientes se despliegan en una base "por hora"	Los flujos de corriente se expresan por tiempo de proceso
Los pasos que requieran proceso por lotes pueden ser incluidos inherentemente. El usuario debe especificar el tiempo de proceso.	Se pueden incluir procesos continuos como operaciones unitarias.

Una vez que se ha elegido el modo de operación aparece entonces el escritorio de Super Pro. Este escritorio es el espacio donde el usuario creará y manipulará el diagrama de flujo del proceso que desea simular y tiene un aspecto como el mostrado en la figura AVIII.3:



**Figura AVIII.3** Entorno de trabajo de Super Pro Designer 8.5®.

Es en esta última ventana donde el usuario podrá entonces realizar el diagrama de flujo del proceso en cuestión y manipularlo de acuerdo a sus necesidades.

## A-IX. ALTAS Y REGISTROS DE NUEVOS COMPONENTES EN LA BASE DE DATOS DE SUPER PRO DESIGNER 8.5®

### AIX.1 DAR DE ALTA LOS COMPUESTOS INVOLUCRADOS

Antes de comenzar en sí con lo que es la creación del diagrama de flujo se deben primeramente especificar todos los componentes que estarán presentes en el proceso. Esto es importante debido a que al momento de especificar las corrientes, el programa pedirá las composiciones que llevan cada una de ellas, así como sus propiedades principales (P y T). La manera en que se logra esto es ir al menú Tareas (Tasks) y seleccionar la opción “Editar componentes puros (*Edit Pure Components*)”.

Una vez que el usuario ha accedido al menú indicado, el software en discusión mostrará una ventana como la mostrada en la figura AIX.1, en la cual existen varias formas para registrar los componentes presentes en el proceso a simular.

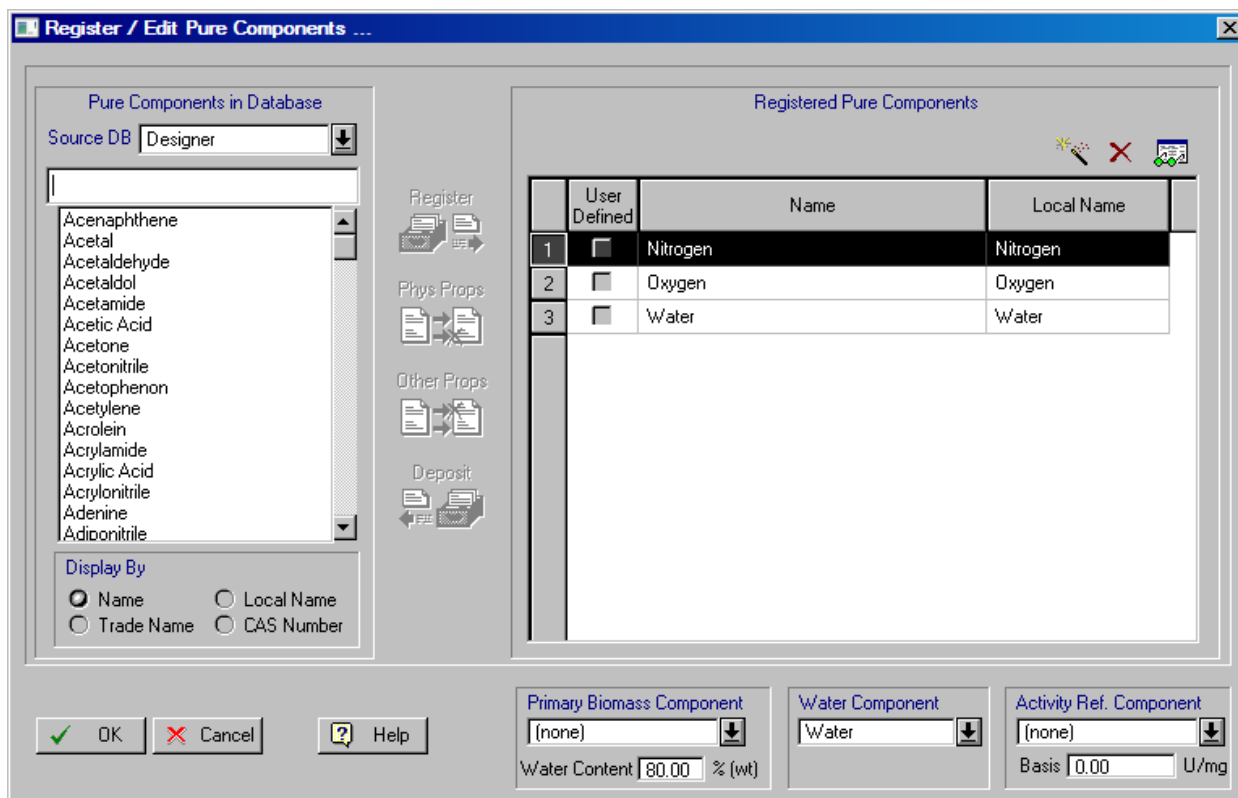


Figura AIX.1 Registro de componentes a utilizar en el proceso.

Existen 2 fuentes de las cuales se puede extraer la información de los componentes de trabajo. Estas fuentes son:

- La base de datos de Super Pro Designer 8.5®, la cual es la opción que aparece configurada desde el momento en que se abre esta ventana.
- La base de datos personal del usuario: Esta es una base de datos especial donde el usuario puede registrar los componentes que le interesan y que no se encuentran en la base de datos anterior.

Una vez seleccionada la fuente se procede a buscar los compuestos presentes en el proceso. Se buscan dentro de la lista correspondiente, se seleccionan y posteriormente se da clic en la opción “registrar (*register*)”, la cual se encuentra ubicada al lado derecho de la lista desplegada.

En el caso de no encontrarse el componente buscado en la base de datos de Super Pro Designer 8.5® se procede entonces a dar de alta este componente. Una vez que se ha abierto la lista desplegable de las bases de datos mostrada en la figura AIX.1 se puede observar que arriba de los componentes elegidos se encuentran 3 botones distintos. El primer botón de izquierda a derecha es la opción para dar de alta un componente nuevo. El segundo es la opción para borrar uno de los compuestos de la lista que se haya registrado por error y el tercero es para ver o editar las propiedades de los componentes de trabajo. Al dar clic sobre el primer botón aparece entonces una ventana como la siguiente, en la cual se darán de alta el componente a utilizar.

**Figura AIX.2** Ventana de registro de nuevos componentes.

Después de haberse realizado lo anterior se selecciona el componente registrado de la lista de componentes activos y se da clic sobre el tercer botón (mostrado en la figura AIX.1) para dar de alta las propiedades físicas del mismo. Al hacer esto se despliega una ventana como la siguiente donde se deberán poner los valores encontrados para dicha sustancia. Cabe mencionar que el programa tiene dados valores de propiedades físicas y químicas de un nuevo componente tomando en cuenta las propiedades del agua. Estos valores se deben cambiar entonces para poder terminar con la operación.

Economics		Pollutant Categories		Comments			
IDs		Physical (Constant)		Physical (T-dependent)		Aqueous	
<b>Main Properties</b>							
MW	18.015	g/gmol					
Enthalpy of Formation	-285830.00	J/gmol					
Normal Boiling Point	100.00	°C					
Normal Freezing Point	0.00	°C					
<b>Critical Properties</b>							
Temperature	374.19	°C					
Pressure	221.20	bar					
Compressibility Factor	0.2350						
Acentric Factor (Omega)	0.3440						
<b>Miscellaneous</b>							
Henry's Const.x10**4	0.000000	atm-m3/gmol					
Particle Size	0.00	micron					
Default Volumetric Coefficient	1.00						

Figura AIX.3 Registro de propiedades físicas de un nuevo componente.

Una vez que ya se han dado de alta todos los compuestos involucrados en el proceso entonces se acepta el registro dando clic en la opción “OK”.

Se debe mencionar que, debido a que los componentes con los cuales se va a trabajar no son componentes utilizados de manera convencional, Super Pro Designer 8.5® no cuenta con información termodinámica de algunos de estos. Por lo tanto, se hizo necesaria la búsqueda de ciertos datos indispensables para la correcta simulación de este proceso. Entre los datos que principalmente se debieron buscar se encuentran las constantes para presiones de vapor y constantes para el cálculo de capacidades caloríficas de ácidos

grasos y metil ésteres de ácidos grasos. Debido a que se ha estudiado poco acerca de estos compuestos los datos buscados de capacidad calorífica no se pudieron encontrar. Sin embargo, lo que sí se pudo encontrar fueron datos experimentales de capacidades caloríficas medidas a diferentes temperaturas publicados por Osmont y Catoire, (2007). Estos datos sirvieron de manera significativa debido a que muestran los datos experimentales de capacidad calorífica para cada uno de los compuestos medidos a diferentes temperaturas. Con estos datos encontrados se procedió entonces a realizar un ajuste de curvas polinomial para encontrar los valores de las constantes que mejor ajustan estos datos a un polinomio de segundo grado encontrándose así los datos mostrados en la siguiente tabla, donde  $C_p$  [=] J/mol K y  $T$  [=]  $^{\circ}$  K.

**Tabla AIX. 1** Constantes para capacidad calorífica de ácidos grasos y metil ésteres derivados de estos.

<b>Compuesto</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Miristato de Metilo	351.28	0.42	$-5.81 \cdot 10^{-5}$
Oleato de Metilo	407.43	0.48	$-6.72 \cdot 10^{-5}$
Linoleato de Metilo	407.79	0.49	$-6.84 \cdot 10^{-5}$
Linolenato de Metilo	399.16	0.47	$-6.57 \cdot 10^{-5}$
Ácido Palmítico	378.25	0.45	$-6.23 \cdot 10^{-5}$
Palmitato de Metilo	394.87	0.48	$-6.58 \cdot 10^{-5}$
Ácido Esteárico	423.29	0.50	$-6.97 \cdot 10^{-5}$
Estereato de Metilo	360.34	0.60	$-8.59 \cdot 10^{-5}$
Ácido Láurico	218.13	0.44	$-6.70 \cdot 10^{-5}$
Laurato de Metilo	305.78	0.37	$-5.05 \cdot 10^{-5}$

Por otro lado, se hace necesario resaltar los datos de constantes para las presiones de vapor que se utilizarán en la simulación. La tabla AIX.2 muestra los datos para presiones de vapor de algunos ácidos grasos comunes (Yuan y Zhang, 2005), así como de los metil ésteres provenientes de ellos (Drapcho y col., 2008), utilizando la ecuación de Antoine, donde  $T$  [=]  $^{\circ}$  C y  $P$  [=] mmHg.

**Tabla AIX.2** Constantes para presiones de vapor de metil ésteres provenientes de ácidos grasos.

<b>Ácido graso</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Mirístico	9.62	2,194.36	-95.50
Palmítico	9.57	2,229.94	-111.01
Esteárico	9.37	2,174.39	-131.23
Oleico	9.91	2,583.52	-96.15
Linoleico	8.22	1,450.62	-188.03
Linolénico	8.13	1,387.93	-196.16

Se debe también tomar en cuenta que al momento de dar de alta un nuevo componente en Super Pro Designer 8.5®, se hace necesario introducir algunas de las propiedades físicas que son independientes de la temperatura (Temperatura de ebullición normal, Peso molecular, No. CAS, Formula, entre otras); así como registrar los datos de las constantes necesarias para el cálculo de los calores latentes de vaporización. Dichos datos se muestran en las tablas AIX.3 y AIX.4:

**Tabla AIX.3** Propiedades físicas independientes de la temperatura para los metil ésteres provenientes de ácidos grasos.

Componente	Formula	No. CAS	P.M.	T normal de ebullición [°C]*	T normal de Fusión [°C]**
Metil Laurato	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	111-82-0	214.35	261	5.1
Metil Miristato	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	124-10-7	242.41	295	19
Metil Palmitato	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	112-39-0	270.46	338	30.7
Metil Estereato	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	112-61-8	298.51	349	37.8
Metil Oleato	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	112-62-9	296.49	352	38.7
Metil Linoleato	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	112-63-0	294.47	366	39.1
Metil Linolenato	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	301-00-8	292.46	372	39.5

**Tabla AIX.4** Constantes para el cálculo de calores de vaporización para los metil ésteres provenientes de ácidos grasos. La ecuación utilizada es  $\Delta H_v = A (1-T_r)^B$  [=] J / mol.

Componente	A	B
Metil Laurato	62,146.97	8.99
Metil Miristato	67,157.30	9.06
Metil Palmitato	71,142.50	9.12
Metil Estereato	79,601	9.45
Metil Oleato	80,836	9.47
Metil Linoleato	84,157	9.51
Metil Linolenato	85,822	9.55

\*.- Vapor Pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels.

\*\*.- "Los aceites y grasas, composición y propiedades (Graciani, 2006)".

Se debe también mencionar que los datos anteriores (constantes para calores de vaporización) fueron modificados del artículo original para la consistencia de unidades, ya que los datos originales presentaban las constantes para un calor dado en cal / mol.

Por otro lado, para la realización de una correcta simulación, se hace necesario registrar en este software una propiedad que es específica de cada componente y que no depende de la temperatura, esta propiedad es el calor estándar de formación. Dichos datos

se muestran en la siguiente tabla (AIX.5) para cada uno de los componentes presentes en este proceso (Vatani y Merpooya, 2007):

**Tabla AIX.5** Calores de formación para ácidos carboxílicos y metil ésteres derivados de ellos.

<b>Componente</b>	<b>Calor de formación [=] J / mol</b>
Ácido Láurico	-641,520
Ácido Mirístico	-683,000
Ácido Palmítico	-752,310
Ácido Esteárico	-789,564
Laurato de Metilo	-693,000
Miristato de Metilo	-671,160
Palmitato de Metilo	-710,989
Estearato de Metilo	-751,242
Oleato de Metilo	-734,500
Linoleato de Metilo	-760,200
Linolenato de Metilo	-765,521

## **AIX.2. EDITAR SISTEMA DE UNIDADES**

Ya que se han dado de alta los componentes involucrados en el proceso se procede a seleccionar entonces las unidades que el simulador debe tomar en cuenta para cálculos. De este modo, puede el usuario pedir los reportes y trabajar con el sistema que mejor le parezca. Para realizar esto es necesario ir nuevamente al menú “Editar (*Edit*)”, seleccionar “*Flowsheet Options* (opciones de diagrama de flujo)” y posteriormente dar clic en la opción “*Physical Unit Options* (Opciones de unidades físicas)”.

## **AIX.3. REGISTRO DE EQUIPOS PARA DIAGRAMA DE FLUJO**

Ya que se han realizado los pasos anteriores (La edición del sistema de unidades y de componentes) se procede entonces a crear el diagrama de flujo correspondiente al proceso que se va a simular. Para ello se hace necesario seleccionar los equipos con los cuales cuenta el proceso para después interconectarlos y examinar los flujos de salida del proceso en general o del equipo que se desea, como se verá posteriormente.

Para agregar un nuevo equipo al proceso que se desea simular es necesario ir al menú “Operaciones Unitarias (*Unit Procedures*)” ubicado en la barra de menús del entorno gráfico principal de este software. Después de ello se selecciona el equipo que se desea



añadir en el diagrama. La tabla AIX.6 muestra las operaciones unitarias de las que dispone este software para la creación de diagramas de procesos:

**Tabla AIX.6** Operaciones Unitarias disponibles en Super Pro Designer 8.5®.

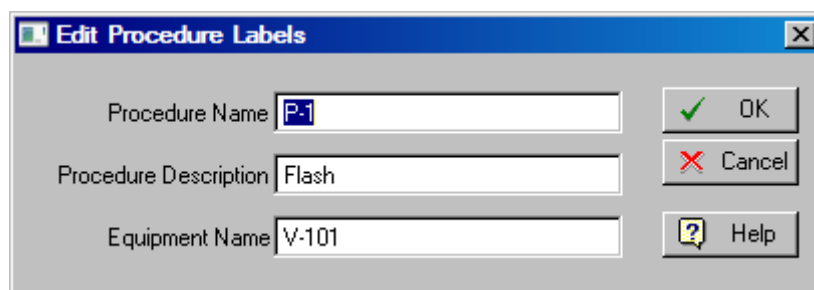
<b>Operación Unitaria</b>
Procedimiento en Tanques
Reacción Continua
Preparación de inóculo
Filtración
Centrifugación
Homogenización
Cromatografía / Adsorción
Secado / Granulación
Sedimentación
Destilación
Extracción
Cambio de Fase
Absorción / Agotamiento
Almacenamiento / Mezcla
Intercambiadores de calor
Mezcladores
Divisores
Reducción de Tamaño
Formulación / Empacado
Transporte (Cercano)
Transporte (Lejano)
Caída de Presión (Válvulas)
Cajas Genéricas
Especificaciones de Diseño

Es importante mencionar que las categorías mostradas anteriormente son solo las que se muestran en el menú principal, esto debido a que cada una de ellas tiene diversas sub categorías. Por citar un ejemplo, se menciona que dentro de la operación unitaria “Cambio de fase” aparece un submenú en el cual se muestran los equipos disponibles para realizar esto. Los equipos disponibles dentro de esta operación son: Condensación, Evaporación Multi efecto, Evaporación de película y cristalización continua.

Una vez que ya se ha buscado el equipo con el cual se desea trabajar se procede entonces a seleccionarlo. Después de ello se deberá dar un clic en la parte del escritorio de Super Pro donde quedará colocado este equipo y así, sucesivamente, se colocarán todos los

equipos que se requieran para el proceso a simular. Se debe decir que, al igual que en algunos otros simuladores, no es necesario poner los procedimientos en orden ya que, una vez que todos se encuentran en el diagrama, es fácil moverlos de un lugar al otro del escritorio arrastrándolos al igual que como se realiza en otros programas.

Posteriormente se procede a cambiar (si el usuario así lo desea) el nombre de los equipos insertados. Esto se realiza con fines de diseño para llevar un mejor control de los procedimientos registrados y del orden que deberán llevar. Para realizar esto se deberá primeramente seleccionar el equipo deseado y posteriormente se dará un clic derecho sobre el mismo, con lo cual se despliega una lista de opciones de manipuleo del equipo. De entre esta lista se selecciona la opción “Editar Etiquetas (*Edit Labels*)”, con lo cual se abrirá una ventana como la mostrada en la siguiente figura, en la cual se deberán especificar 3 puntos importantes del equipo seleccionado.





**Figura AIX.4** Edición de Etiquetas de un equipo.

El primer espacio que se pide especificar es el del nombre del procedimiento. En este espacio se coloca el nombre de la operación que realiza el equipo seleccionado. Para el caso anterior se colocará “Evaporación”, ya que se trata de una operación de este tipo. Después de ello da la descripción de lo que este equipo puede realizar. Es decir, se pone el tipo de evaporador que se está utilizando (por ejemplo un *flash*) y por último se especifica un nombre para el equipo que se está editando (en este caso se le podría llamar Flash1). Cabe mencionar que no es lo mismo el nombre de procedimiento que el nombre de equipo ya que, en algunos procesos se tienen varios equipos que realizan la misma operación solo que colocados en distintas secciones de proceso. Es decir, se podrían tener 4 o 5 columnas de destilación en diferentes partes de un mismo proceso. En este caso el nombre y la descripción del procedimiento serían los mismos pero se cambiarían de nombre con el fin de identificar a cada una.

#### AIX.4. INSERCIÓN DE LÍNEAS DE CORRIENTE Y CONEXIÓN ENTRE EQUIPOS

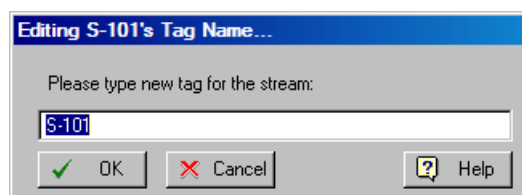
Ya que los equipos han sido ya registrados se procede ahora, como último paso de diseño, a insertar las líneas que representaran los flujos de entrada y salida de cada equipo, así como a conectar la salida de un equipo con la entrada de otro. Para realizar esto es necesario primeramente tener acomodados cada uno de los procedimientos existentes.

Después de ello se deberá recurrir al botón “Modo de conexión” . Este botón se encuentra debajo de la barra de menús principales a un lado de la flecha de selección  y sirve para dibujar cada una de las líneas que representarán los flujos de materia del proceso. Ya que se ha seleccionado esta acción se da clic en el escritorio de Super Pro Designer 8.5® cerca de donde se tiene al equipo que se requiere y posteriormente se deberá acercar el apuntador del ratón a la entrada del equipo requerido. Se debe observar que al acercar el apuntador a este lugar la flecha cambiara la forma en que se ve, transformándose en un icono con una doble flecha (una a la izquierda y otra a la derecha), lo cual es señal de que ya se puede conectar la alimentación del equipo por medio de un simple clic. Posteriormente para indicar la salida de un equipo se realiza lo mismo, se recurre al botón de modo de conexión y se coloca el apuntador cerca de la flecha que indica la salida de un equipo. Ya que esto se hace se lleva la línea de flujo hasta el lugar que se quiera y se finaliza el proceso con un doble clic en el lugar del escritorio donde se requiera llevar este flujo.

La interconexión de equipos se realiza del mismo modo que se menciona anteriormente, solo que después de recurrir al modo de conexión y colocarlo a la salida de un equipo, el apuntador se lleva hasta la entrada del equipo siguiente y una vez que ha tomado la forma de la doble flecha se finaliza la conexión con un clic.

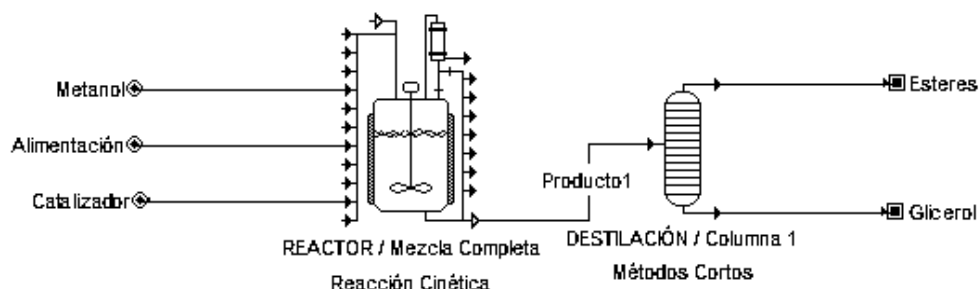
Del mismo modo en que se pueden manipular los nombres de cada uno de los equipos en Super Pro Designer 8.5® se pueden manipular los nombres de las corrientes involucradas en el diagrama. Para realizar esto primeramente se deberá seleccionar el botón “Flecha de selección”, ubicado bajo la barra de menús al lado del modo de conexión. Después de ello se selecciona la línea que representa al flujo del cual se desea cambiar el nombre y se oprime un clic derecho sobre la línea. Al hacer esto se puede observar que la

línea se pone en color rojo y se despliega un menú en el cual aparecen varias opciones. De entre las opciones disponibles se selecciona ahora la que dice “Editar Nombre de Etiqueta (*Edit Tag Name*)”, con lo cual aparecerá una ventana en la cual se podrá cambiar el nombre de la corriente como la mostrada en la figura AIX.5:



**Figura AIX.5** Edición de nombre de corrientes.

Lo dicho anteriormente es en sí lo que concierne a la creación, manipuleo y diseño de un diagrama de flujo para la simulación de un proceso en Super Pro Designer 8.5®. A continuación, para ejemplificar un poco más lo escrito en la parte anterior se muestra una figura en la cual se han conectado un reactor y una columna de destilación y en la que se han ya editado los nombres de cada uno de los equipos y corrientes involucrados.



**Figura AIX.6** Ejemplo de proceso consistente de dos equipos en modo continuo.

## AIX.5 ESPECIFICACIONES DE LAS CORRIENTES DE ENTRADA A UN EQUIPO

En la simulación de cualquier proceso utilizando Super Pro Designer 8.5® es preciso especificar cada una de las condiciones en que una corriente se encuentra en dicho proceso. Es decir, es necesario especificar las condiciones de presión y temperatura de cada corriente así como especificar la composición de las mismas. Esto se realiza una vez que el

diagrama de flujo ha sido dibujado y que se han ya especificado los componentes presentes en el proceso a simular.

Es importante mencionar que solo es necesario especificar las corrientes de entrada del proceso general. Esto debido a que las corrientes intermedias y de salida, así como su composición son resultado de las especificaciones que se den a los equipos del diagrama.

## **AIX.6 ESPECIFICACIONES PARTICULARES EN EL DISEÑO DE EQUIPOS**

Si se desea ser más específico en el diseño de un equipo en especial, Super Pro Designer 8.5® tiene una sección especial en cada equipo donde se pueden especificar características especiales que influyen en el diseño del mismo. Para acceder a este apartado se debe recurrir primeramente al botón “flecha de selección” y posteriormente seleccionar el equipo al cual se desean señalar las características. Después de ello se da un clic derecho sobre el mismo y se selecciona la opción “*Equipment Data*”. Esta selección desplegará una nueva ventana en la cual se realizaran las especificaciones de diseño.

Se debe mencionar que estas especificaciones tendrán, más que un sentido físico, uno económico. Es decir, servirán para el cálculo de costos principalmente, aunque también se verán afectadas otras variables de diseño. En el apéndice A-VI se discuten con más detalle las situaciones en las cuales es conveniente recurrir a estas especificaciones y las consecuencias de recurrir a las mismas.

## **AIX.7 SELECCIÓN DEL MÉTODO TERMODINÁMICO PARA CÁLCULO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR**

En todo equipo donde se lleve a cabo una separación de componentes por cambio de fase es necesario especificar a la hora de realizar las simulaciones el método por el cual SPD realizará los cálculos para el equilibrio líquido-vapor.

A diferencia de los otros simuladores convencionales la desventaja que presenta SPD es su escasa variedad de métodos para lograr esta tarea. Este simulador realizará los cálculos basado solamente en el algoritmo de punto de burbuja o en el método ideal (cálculo de equilibrio por ley de Raoult). El primero de los anteriormente mencionados es

el que se encuentra de modo predeterminado. Sin embargo, dicho método puede cambiarse fácilmente accediendo al menú “*Edit (editar)*”, posteriormente seleccionar “*Flowsheet Options (Opciones de diagrama de flujo)*” y por último presionar sobre la opción “*Thermodynamic Defaults*”.

Una vez realizado lo anterior se despliega una ventana como la mostrada en la figura AIX.7, en la cual se seleccionará el método termodinámico acorde a los componentes requeridos.

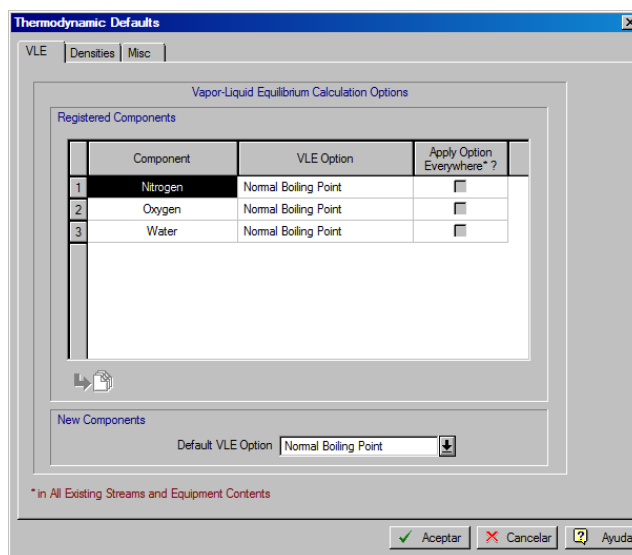


Figura AIX.7 Selección del método termodinámico para cálculos de ELV.

## AIX.8. REPORTE DE RESULTADOS

Una vez que ya se ha realizado el diagrama de flujo y se han especificado las corrientes y equipos se procede entonces a analizar la viabilidad técnica, económica y lógica del proceso general por medio de los reportes que ofrece el programa. Super Pro Designer 8.5® ofrece la ventaja de realizar reportes de resultados para distintas variables importantes en el proceso deseado. La siguiente tabla (AII.7) muestra los tipos de reportes que este software puede ofrecer una vez que se han cubierto los señalamientos anteriores.

Tabla AIX.7 Reportes de resultados finales que ofrece Super Pro Designer 8.5®.

Tipo de Reporte
Corrientes y balance de materia
Evaluación económica
Análisis de flujo de caja

**Continuación Tabla AIX.7** Reportes de resultados finales que ofrece Super Pro Designer 8.5®.

Análisis de rendimiento
Costos detallados
Impacto ambiental
Emisiones
Equipos
Entrada de datos

La manera de tener acceso a toda esta información es por medio de la barra de menús de Super Pro. Para pedir un reporte en especial una vez que se han cubierto los requisitos anteriores el usuario deberá ir a la barra de menús del programa y seleccionar el menú “Reportes (*Reports*)”. Una vez seleccionado esto el menú desplegará todas las opciones de reportes disponibles que se tienen para analizar. Ya después se requerirá solo seleccionar la opción que el usuario desea.

## A-X. EDICIÓN DEL SISTEMA DE UNIDADES PARA LA SIMULACIÓN DE PROCESOS EN SUPER PRO DESIGNER

### 8.5®

Ya que el usuario ha seleccionado el menú y la opción mencionados para esta opción, Super Pro abrirá una ventana como la mostrada en la figura AX, en la cual el diseñador del proceso podrá manipular las unidades de cada variable presente en el mismo de acuerdo a sus necesidades. Cabe mencionar que si el usuario no cambia estas unidades el programa trabajará con el sistema de unidades que tiene preestablecido para cada variable (el cual es el mostrado en la figura en discusión). Como se puede observar, este sistema está dado en las unidades que más frecuentemente se observan de acuerdo a la variable. Sin embargo, pueden modificarse una a una a gusto del usuario o pueden modificarse todas en una sola ocasión seleccionando (si el diseñador así lo prefiere) sistema internacional o sistema inglés.

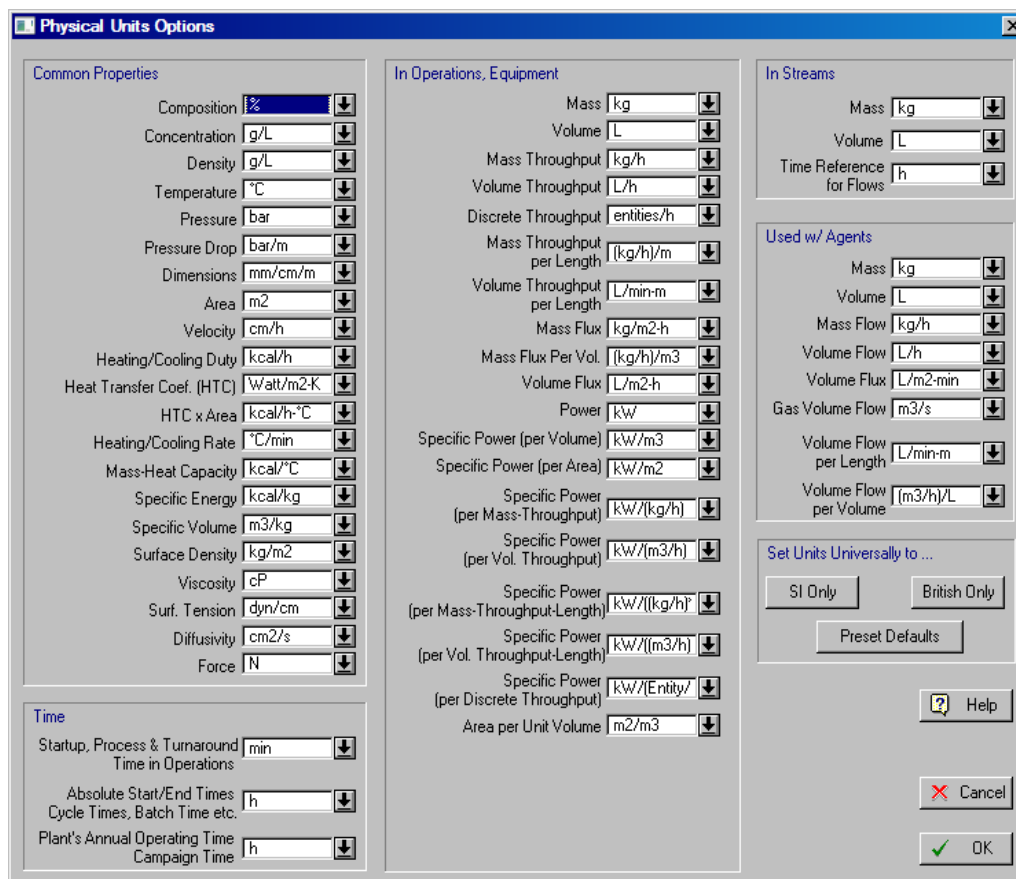

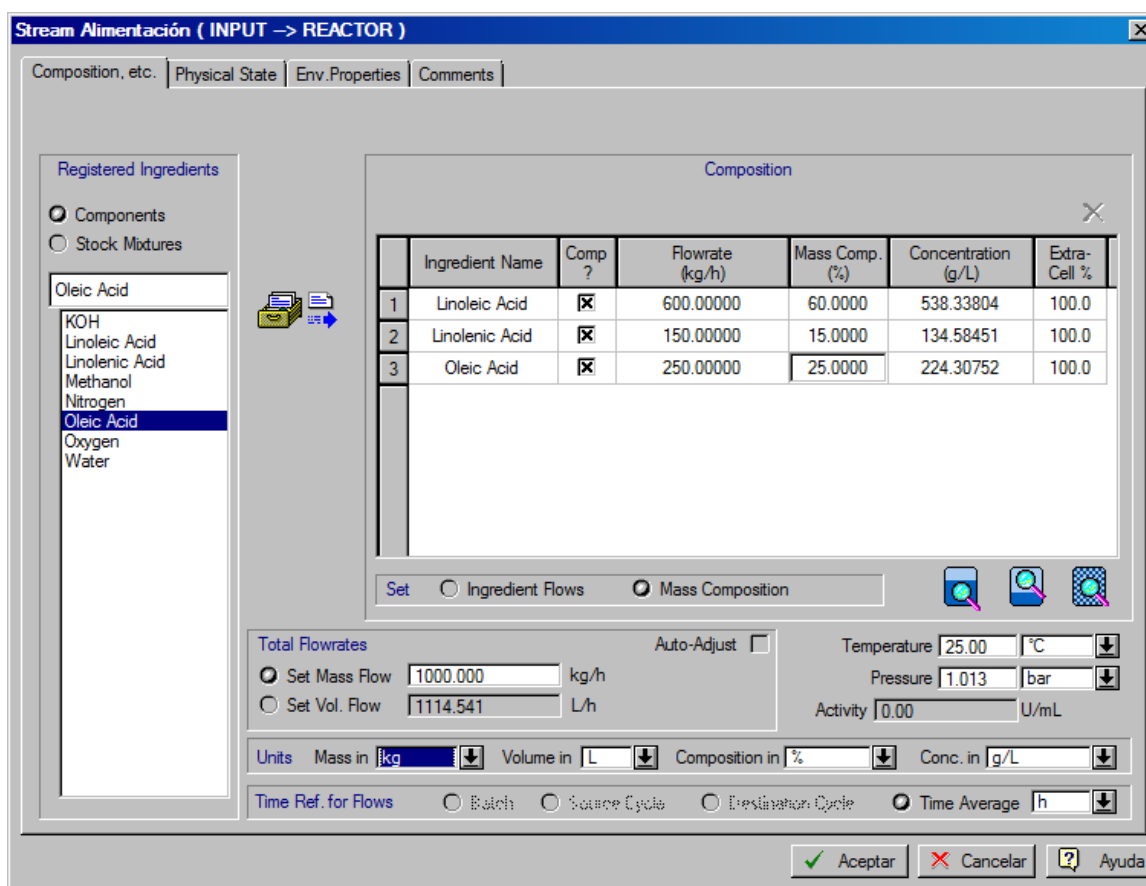


Figura AX Selección de unidades para variables del proceso.



## A-XI. ESPECIFICACIÓN DE CORRIENTES DE ENTRADA EN LA SIMULACIÓN DE PROCESOS CON SUPER PRO DESIGNER 8.5®

Para especificar las condiciones de las corrientes que requiere la simulación de un proceso en este software, es necesario comenzar oprimiendo el botón “Flecha de Selección” , al cual ya se había recurrido con anterioridad y después de ello dar un doble clic sobre la línea de corriente (del diagrama de proceso) que se desea modificar o especificar. Con ello se abrirá una ventana como la mostrada en la figura AXI, en la cual se especificarán los datos necesarios que cada corriente deba llevar para realizar la simulación del proceso.



**Stream Alimentación ( INPUT -> REACTOR )**

Composition, etc. | Physical State | Env. Properties | Comments

Registered Ingredients

Components  
 Stock Mixtures

Oleic Acid  
KOH  
Linoleic Acid  
Linolenic Acid  
Methanol  
Nitrogen  
**Oleic Acid**  
Oxygen  
Water

Composition

	Ingredient Name	Comp ?	Flowrate (kg/h)	Mass Comp. (%)	Concentration (g/L)	Extra-Cell %
1	Linoleic Acid	<input checked="" type="checkbox"/>	600.00000	60.0000	538.33804	100.0
2	Linolenic Acid	<input checked="" type="checkbox"/>	150.00000	15.0000	134.58451	100.0
3	Oleic Acid	<input checked="" type="checkbox"/>	250.00000	25.0000	224.30752	100.0

Set  Ingredient Flows  Mass Composition

Total Flowrates Auto-Adjust

Set Mass Flow 1000.000 kg/h  
 Set Vol. Flow 1114.541 L/h

Temperature 25.00 °C  
Pressure 1.013 bar  
Activity 0.00 U/mL


Units Mass in kg Volume in L Composition in % Conc. in g/L

Time Ref. for Flows  Batch  Source Cycle  Destination Cycle  Time Average h

Aceptar Cancelar Ayuda

**Figura AXI** Especificaciones en las corrientes de alimentación a un equipo.

Se debe mencionar que la manera de introducir los datos de las corrientes puede ser de dos formas. Se pueden dar los flujos molares por componente o poner la cantidad de masa total y especificar la composición de la misma. Para realizar esto primeramente se deben seleccionar los componentes presentes en la corriente especificada. Esto se realiza seleccionando de la parte izquierda de la ventana los componentes presentes y dando clic

sobre el botón “registrar” , el cual se encuentra al lado derecho de la lista mostrada. Una vez que ya se han dado de alta los componentes presentes se procede entonces a especificar si dichos componentes se encuentran en flujo másico o en composición. En el ejemplo anterior se ha introducido un flujo másico de 1,000 kg/h de aceite de soya con una composición en masa de 60% ácido linoleico, 15% ácido linolénico y 25% de ácido oleico, los cuales entran a una temperatura de 25 grados centígrados y una atmósfera de presión. Es importante mencionar que dentro de estas ventanas de especificaciones también pueden seleccionarse las unidades en las que entrará la corriente. Esto debido a que el software realiza la conversión de unidades y posteriormente entrega los resultados en las unidades especificadas por el usuario.

El caso anterior ha sido la especificación de una corriente de alimentación de aceite que entra en un reactor. Del mismo modo en cómo se ha introducido esta corriente se introducirán las composiciones de las otras corrientes presentes como alimentaciones y que se encuentren en todo el proceso a simular.

## A-XII. ESPECIFICACIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO DE LOS EQUIPOS PRESENTES EN EL DIAGRAMA DE FLUJO

Como se ha podido ver hasta el momento, el éxito en los resultados de una buena simulación depende en gran parte de las condiciones que el usuario introduzca como datos, ya que serán estas condiciones las que favorecerán o bloquearán la convergencia en los modelos utilizados. Es por esto que se hacen entonces necesarias las especificaciones de condiciones de trabajo de cada equipo ya que, dependiendo de estas, tanto la convergencia como la lógica de las condiciones de salida, se verán afectadas. Para llevar a cabo tales especificaciones, se realiza lo mismo que anteriormente se hizo con la especificación de corrientes. Como primera medida se oprime con el puntero del ratón el botón “Flecha de Selección”, con el cual el usuario ya debe estar familiarizado y después de ello se selecciona y se da doble clic sobre el equipo al que se desean registrar las condiciones de operación. Ya que se ha realizado lo anterior entonces aparece una ventana como la siguiente (mostrada en la figura AXII), en la cual se llenarán los espacios que indican condiciones de trabajo del equipo a utilizar.

The screenshot shows the 'DISTILL-1 (Distillation)' window with the following data:

Component	Relative Volatility	Percent (%) in Distillate
Glycerol	0.00	0.00
KOH	0.00	0.00
Linoleic Acid	0.00	0.00
Linolenic Acid	0.00	0.00
Methanol	0.00	0.00
Nitrogen	0.00	0.00
Oleic Acid	0.00	0.00

**Cooling (Condenser) Settings:**  
 Operating Temp: 190.00 °C  
 Duty: 0.0 kcal/h  
 Agent: Cooling Water  
 In Temp: 25.00 °C  
 Out Temp: 30.00 °C  
 Rate: 0.0 kg/h

**Heating (Reboiler) Settings:**  
 Operating Temp: 100.00 °C  
 Duty: 0.0 kcal/h  
 Agent: Steam  
 In Temp: 152.00 °C  
 Out Temp: 152.00 °C  
 Rate: 0.0 kg/h

**Process Parameters:**  
 R / Rmin: 1.250  
 Reflux Ratio: 0.000  
 Feed Quality (q): 100.00 %  
 Column Pressure: 1.013 bar  
 Vapor Linear Velocity: 3.000 m/s  
 Number of Theoretical Stages: 0.000  
 Stage Efficiency: 80.00 %

**Figura AXII** Especificaciones de condiciones de operación de un equipo.

Se debe mencionar que la ventana que aparece es distinta en cada operación unitaria. Esto es debido a que las condiciones de operación dependen del equipo que se utilice.

La ventana mostrada en la figura AXII es la que aparece en el caso de una columna de destilación por métodos cortos. Como se puede observar, los datos requeridos para este equipo serán entonces la temperatura del condensador, el medio de enfriamiento, la especificación del componente ligero clave y pesado clave, la relación de reflujo, número de etapas teóricas, temperatura o calor disponible en el ebullición, entre otros.

## A-XIII ESPECIFICACIONES PARTICULARES DE LOS EQUIPOS PRESENTES EN EL DIAGRAMA DE FLUJO

Tal y como se mencionó en el apéndice A-XII, Super Pro Designer 8.5® ofrece la opción de realizar especificaciones particulares en el diseño de los equipos que se requieren para la simulación de un proceso. Estas especificaciones particulares influirán de una manera significativa en el reporte de costos que este software arroja. Esto debido a que se enfocan más en el diseño del equipo que en su función. Para ejemplificar de una manera más detallada lo mencionado anteriormente se muestra en la figura AXIII la ventana de especificaciones particulares para una columna de destilación por métodos cortos:

The screenshot shows the 'C-101 (Distillation Column)' specification window. The 'Equipment' tab is selected. The 'Selection' section has the 'Select' radio button chosen, with 'C-101' in the name field. The 'Description' section contains the following values: Name: C-101, Type: Distillation Column, Number of Units: 1, Actual Stages: 0, Max Diameter: 2.000 m, Stage Height: 0.400 m, Column Height: 0.000 m, Column Diameter: 0.000 m, Volume: 0.000 L, Design Pressure: 1.500 bar, and ASME Vessel ? checked. The bottom right corner features 'Aceptar', 'Cancelar', and 'Ayuda' buttons.

**Figura AXIII** Especificaciones particulares para una columna de destilación.

Cabe mencionar que entre las características especiales que se pueden especificar en este programa se encuentran, por ejemplo, el material del cual se va a fabricar la columna y el costo de este material. Todo ello se verá reflejado, como anteriormente se mencionaba, en el reporte de costos del proceso.

Se debe tener en cuenta que estas especificaciones serán diferentes dependiendo del tipo de operación unitaria que se trabaje. Por otro lado, el especificar esto puede representar una enorme ventaja porque aparte de costos puede dar una idea de la seguridad con la que se operará cada equipo.

## A-XIV REPORTE ECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO ACEITE REFINADO DE PALMA AFRICANA

### Resumen ejecutivo

Inversión total de capital	23,675,000.00 USD
Inversión de capital cargada a este proyecto	23,675,000.00 USD
Costos de operación	18,457,000.00 USD/año
Ingresos principales	19,741,000.00 USD/año
Otros ingresos	4,360,252.00 USD/año
Ingresos totales	24,101,000.00 USD/año
Tasa de costo base anual	19,390,030.41 L MP/año
Costo unitario de producción	0.95 USD/L(STP) MP
Margen bruto de producción	23.42 %
Tasa de retorno	22.41 %
Tiempo de recuperación de capital	4.46 years
Tasa interna de retorno (después de impuestos)	19.61 %
Valor Presente Neto (al 3.5% de interés)	48,621,000.00 USD

MP = Flujo total de la corriente entrega

### Especificación de costos mayores y FOB (Precios de 2013)

Cantidad	Nombre	Descripción	Costo	Costo (USD)
1	T1	Tanque receptor de 782 l	49,000.00	49,000.00

1	T2	Tanque receptor de 350.74 l	49,000.00	49,000.00
1	T3	Tanque agitado de 616.32 l	175,000.00	175,000.00
1	R1	Reactor tanque agitado de 645.38 l	555,000.00	555,000.00
1	D1	Decantador de 3785.98 l	71,000.00	71,000.00
1	Dest. 1	Columna de destilación de 41.59 l	143,000.00	143,000.00
1	Dest 2	Columna de destilación de 58.76 l	32,000.00	32,000.00
1	T5	Tanque agitado de 2969.55 l	218,000.00	218,000.00
1	C1	Centrífuga de canasta	169,000.00	169,000.00
1	T6	Tanque receptor de 2810.13 l	19,000.00	19,000.00
1	T8	Tanque agitado 26.31 l	143,000.00	143,000.00
1	R2	Reactor tanque agitado 63.28 l	400,000.00	400,000.00
1	C2	Centrífuga de canasta	108,000.00	108,000.00
1	R3	Reactor tanque agitado 361.64 l	451,000.00	451,000.00
1	T7	Tanque agitado 57.05 l	143,000.00	143,000.00
1	Dest 3	Columna de destilación 85.13 l	12,000.00	12,000.00
1	C3	Centrífuga de canasta	108,000.00	108,000.00
1	D32	Decantador 10.93 l	32,000.00	32,000.00
		Equipo no enlistado		719,000.00
			TOTAL	3,596,000

### Resumen de capital fijo estimado (Precios de 2013 en USD)

#### Costos totales directos de planta (TPDC) (costos físicos)

Costo de compra de equipo 3,596,000.00



Instalación	1,264,000.00
Tuberías	1,259,000.00
Instrumentación	1,439,000.00
Aislamiento	108,000.00
Electricos	360,000.00
Edificios	1,618,000.00
Imprevistos	539,000.00
Facilidades auxiliares TPDC	1,439,000.00
	11,621,000.00

**Costos totales indirectos de planta (TPIC)**

Ingeniería	2,905,000.00
Construcción	4,067,000.00
TPIC	6,973,000.00

**Costos totales de planta (TPC = TPDC+TPIC)** 18,594,000.00

**Pago de contratistas y contingencia (CFC)**

Costo de contratistas	930,000.00
Contingencias	1,859,000.00
	2,789,000.00

**Costos fijos de capital directos (DFC = TPC+CFC)** 21,383,000.00

**Costos de mano de obra – Resumen de proceso**

<b>Tipo de puesto</b>	<b>Costo unitario</b>	<b>Monto anual</b>	<b>Costo anual</b>	<b>%</b>
	(USD/h)	(h)	(USD)	
Supervisor1	9.66	33,943	327,888.00	28.00
Gerente	15.87	11,314	179,558.00	15.33
Analista Químico	5.29	11,314	59,853.00	5.11
Operador	3.34	181,029	603,730.00	51.56
<b>TOTAL</b>		<b>237,600</b>	<b>1,171,029.00</b>	<b>100.00</b>

**Costos de operación anual (Precios de 2013)**

<b>Costo de artículo</b>	<b>USD</b>	<b>%</b>
Materia prima	12,116,000.00	65.65
Mano de obra - dependiente	1,171,000.00	6.34
Facilidades - dependiente	3,353,000.00	18.16
Utilidades	159,000.00	0.86
Transporte	1,658,000.00	8.98
<b>TOTAL</b>	<b>18,457,000.00</b>	<b>100</b>

**Análisis de rentabilidad (Precios de 2013 en USD)**

A	Capital fijo directo	21,383,000.00
B	Capital circulante	1,222,000.00
C	Costo de apertura	1,069,000.00
D	Up-Frontal R&D	0.00
E	Up-Frontal real	0.00
F	Inversión total (A+B+C+D+E)	23,675,000.00
G	Inversión cargada a este proyecto	23,675,000.00

**H Tasa de remuneración**

Entrega (Ingreso principal)	19,390,030 L(STP) /año
NaNO <sub>3</sub> (Ingreso)	47,996 kg /año
Citrato de sodio (Ingreso)	398,151 kg/año
Glicerol (Ingreso)	1,687,188 kg /año

**I Precio por ingresos (USD)**

Entrega (Ingreso principal)	1.02 /L(STP)
NaNO <sub>3</sub> (Ingreso)	2.48 /kg
Citrato de sodio (Ingreso)	3.07 /kg
Glicerol (Ingreso)	1.79 /kg

---

<b>J Ingresos (USD)</b>	
Entrega (Ingreso principal)	19,741,000.00 /año
NaN03 (Ingreso)	119,000.00 /año
Citrato de sodio (Ingreso)	1,221,000.00 /año
Glicerol (Ingreso)	3,020,000.00 /año
Ingresos totales	24,101,000.00 /año
<b>K Costo anual de operación (AOC)</b>	
AOC	18,457,000.00 USD/año
<b>L Ingreso por costo unitario de producción</b>	
Costo unitario de producción	0.95 USD/L(STP) MP
Ingreso unitario de producción	1.24 USD/L(STP) MP
<b>M Ingreso bruto (J-K)</b>	5,644,000.00 USD/año
Impuestos (30%)	1,693,000.00 USD/año
<b>N Ingreso neto (M-N + Depreciación)</b>	5,305,000.00 USD/año
<b>O Margen bruto</b>	23.42 %
Tasa de retorno	22.41 %
Tiempo de recuperación de capital	4.46 años
MP = Flujo total de la corriente de entrega	

## A-XV REPORTE ECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO UNA MEZCLA DE ACEITES DE PALMA Y GIRASOL

### Resumen ejecutivo

Inversión total de capital	25,823,000.00 USD
Inversión de capital cargada a este proyecto	25,823,000.00 USD
Costos de operación	25,430,000.00 USD/año
Ingresos principales	21,730,000.00 USD/año
Otros ingresos	6,298,549.00 USD/año
Ingresos totales	28,028,000.00 USD/año
Tasa de costo base anual	21,343,482.27 L MP/año
Costo unitario de producción	1.19 USD/L(STP) MP
Margen bruto de producción	9.27 %
Tasa de retorno	12.63 %
Tiempo de recuperación de capital	7.92 years
Tasa interna de retorno (después de impuestos)	9.45 %
Valor Presente Neto (al 3.5% de interés)	16,747,000.00 USD

MP = Flujo total de la corriente entrega

### Especificación de costos mayores y FOB (Precios de 2013 en USD)

Cantidad	Nombre	Descripción	Costo unitario	Costo
1	T1	Tanque receptor de 15.42 l	49,000.00	49,000.00

1	T2	Tanque receptor de 382.78 l	49,000.00	49,000.00
1	T3	Tanque agitado de 725.88 l	179,000.00	179,000.00
1	T4	Tanque agitado de 3105.44 l	219,000.00	219,000.00
1	R1	Reactor tanque agitado de 636.43 l	487,000.00	487,000.00
1	D1	Decantador de 2509.48 l	55,000.00	55,000.00
1	Dest. 1	Columna de destilación de 53.14 l	143,000.00	143,000.00
1	Dest 2	Columna de destilación de 74.75 l	32,000.00	32,000.00
1	T5	Tanque agitado de 3262.07 l	221,000.00	221,000.00
1	C1	Centrífuga de canasta	178,000.00	178,000.00
1	T6	Tanque receptor de 3093.24 l	19,000.00	19,000.00
1	T8	Tanque agitado 7.73 l	143,000.00	143,000.00
1	R2	Reactor tanque agitado 99.42 l	400,000.00	400,000.00
1	C2	Centrífuga de canasta	108,000.00	108,000.00
1	R3	Reactor tanque agitado 642.05 l	488,000.00	488,000.00
1	T7	Tanque agitado 137.28 l	143,000.00	143,000.00
1	Dest 3	Columna de destilación 134.12 l	12,000.00	12,000.00
1	C3	Centrífuga de canasta	108,000.00	108,000.00
1	D32	Decantador 13.01 l	32,000.00	32,000.00
		Equipo no enlistado		766,000.00
			TOTAL	3,831,000

### Resumen de capital fijo estimado (Precios de 2013 en USD)

#### Costos totales directos de planta (TPDC) (costos físicos)

Costo de compra de equipo 3,831,000.00

Instalación	1,343,000.00
Tuberías	1,341,000.00
Intrumentación	1,533,000.00
Aislamiento	115,000.00
Electricos	383,000.00
Edificios	1,724,000.00
Imprevistos	575,000.00
Facilidades auxiliares TPDC	1,533,000.00
	12,377,000.00

#### Costos totales indirectos de planta (TPIC)

Ingeniería	3,094,000.00
Construcción	4,332,000.00
TPIC	7,426,000.00

**Costos totales de planta (TPC = TPDC+TPIC)** 19,803,000.00

#### Pago de contratistas y contingencia (CFC)

Costo de contratistas	990,000.00
Contingencias	1,980,000.00
	2,970,000.00

**Costos fijos de capital directos (DFC = TPC+CFC)** 22,773,000.00

#### Costos de mano de obra – Resumen de proceso

Tipo de puesto	Costo unitario (USD/h)	Monto anual (h)	Costo anual (USD)	%
Supervisor1	9.66	22,629.00	218,592.00	18.86
Gerente	15.87	11,314.00	179,558.00	15.49
Analista Químico	5.29	22,629.00	119,705.00	10.33
Operador	3.34	192,343.00	641,463.00	55.33
TOTAL		248,914.00	1,171,029.00	100.00

**Costos de operación anual (Precios de 2013)**

<b>Costo de artículo</b>	<b>USD</b>	<b>%</b>
Materia prima	19,616,000.00	77.14
Mano de obra - dependiente	1,159,000.00	4.56
Facilidades - dependiente	3,571,000.00	14.04
Utilidades	247,000.00	0.97
Transporte	837,000.00	3.29
<b>TOTAL</b>	<b>25,430,000.00</b>	<b>100</b>

**Análisis de rentabilidad (Precios de 2013 en USD)**

A	Capital fijo directo	22,773,000.00
B	Capital circulante	1,911,000.00
C	Costo de apertura	1,139,000.00
D	Up-Frontal R&D	0.00
E	Up-Frontal real	0.00
F	Inversión total (A+B+C+D+E)	25,823,000.00
G	Inversión cargada a este proyecto	25,823,000.00

**H Tasa de remuneración**

Entrega (Ingreso principal)	21,343,482 L(STP) /año
NaN03 (Ingreso)	15,306 kg /año
Citrato de sodio (Ingreso)	957,698 kg/año
Glicerol (Ingreso)	1,854,978 kg /año

**I Precio por ingresos (USD)**

Entrega (Ingreso principal)	1.02 /L(STP)
NaN03 (Ingreso)	2.48 /kg
Citrato de sodio (Ingreso)	3.07 /kg
Glicerol (Ingreso)	1.79 /kg

---

<b>J Ingresos (USD)</b>	
Entrega (Ingreso principal)	21,730,000.00 /año
NaN03 (Ingreso)	38,000.00 /año
Citrato de sodio (Ingreso)	2,940,000.00 /año
Glicerol (Ingreso)	3,320,000.00 /año
Ingresos totales	28,028,000.00 /año
<b>K Costo anual de operación (AOC)</b>	
AOC	25,430,000.00 USD/año
<b>L Ingreso por costo unitario de producción</b>	
Costo unitario de producción	1.19 USD/L(STP) MP
Ingreso unitario de producción	1.31 USD/L(STP) MP
<b>M Ingreso bruto (J-K)</b>	2,598,000.00 USD/año
Impuestos (30%)	779,000.00 USD/año
<b>N Ingreso neto (M-N + Depreciación)</b>	3,261,000.00 USD/año
<b>O Margen bruto</b>	9.27 %
Tasa de retorno	
Tiempo de recuperación de capital	12.63 %
MP = Flujo total de la corriente de entrega	7.92 años



---

## A-XVI REPORTE ECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO UNA MEZCLA DE ACEITES DE PALMA Y COLZA

### Resumen ejecutivo

Inversión total de capital	25,273,000.00 USD
Inversión de capital cargada a este proyecto	25,273,000.00 USD
Costos de operación	23,456,000.00 USD/año
Ingresos principales	24,038,000.00 USD/año
Otros ingresos	5,629,824.00 USD/año
Ingresos totales	29,307,000.00 USD/año
Tasa de costo base anual	23,610,301.14 L MP/año
Costo unitario de producción	0.99 USD/L(STP) MP
Margen bruto de producción	19.97 %
Tasa de retorno	21.75 %
Tiempo de recuperación de capital	4.60 years
Tasa interna de retorno (después de impuestos)	18.98 %
Valor Presente Neto (al 3.5% de interés)	49,937,000.00 USD
MP = Flujo total de la corriente entrega	

## Especificación de costos mayores y FOB (Precios de 2013 en USD)

Cantidad	Nombre	Descripción	Costo unitario	Costo
1	T1	Tanque receptor de 15.42 l	49,000.00	49,000.00
1	T2	Tanque receptor de 242.77 l	49,000.00	49,000.00
1	T3	Tanque agitado de 374.43 l	163,000.00	163,000.00
1	T4	Tanque agitado de 3225.43 l	221,000.00	221,000.00
1	R1	Reactor tanque agitado de 662.32 l	490,000.00	490,000.00
1	D1	Decantador de 2236.53 l	52,000.00	52,000.00
1	Dest 1	Columna de destilación de 48.49 l	143,000.00	143,000.00
1	Dest 2	Columna de destilación de 70.41 l	32,000.00	32,000.00
1	T5	Tanque agitado de 2709.04 l	215,000.00	215,000.00
1	C1	Centrífuga de canasta	188,000.00	188,000.00
1	T6	Tanque receptor de 3421.52 l	19,000.00	19,000.00
1	T8	Tanque agitado 82.77 l	143,000.00	143,000.00
1	R2	Reactor tanque agitado 79.25 l	400,000.00	400,000.00
1	C2	Centrífuga de canasta	108,000.00	108,000.00
1	R3	Reactor tanque agitado 383.34 l	454,000.00	454,000.00
1	T7	Tanque agitado 34.26 l	143,000.00	143,000.00
1	Dest 3	Columna de destilación 122.58 l	12,000.00	12,000.00
1	C3	Centrífuga de canasta	108,000.00	108,000.00
1	D32	Decantador 32.89 l	32,000.00	32,000.00
		Equipo no enlistado		755,000.00
			<b>TOTAL</b>	<b>3,776,000</b>

## Resumen de capital fijo estimado (Precios de 2013 en USD)

### Costos totales directos de planta (TPDC) (costos físicos)

Costo de compra de equipo	3,776,000.00
Instalación	1,325,000.00
Tuberías	1,322,000.00
Instrumentación	1,511,000.00
Aislamiento	113,000.00
Eléctricos	378,000.00
Edificios	1,699,000.00
Imprevistos	566,000.00
Equipos auxiliares TPDC	1,511,000.00
	12,201,000.00

### Costos totales indirectos de planta en USD(TPIC)

Ingeniería	3,050,000.00
Construcción	4,270,000.00
TPIC	7,321,000.00

**Costos totales de planta (TPC = TPDC+TPIC)** 19,522,000.00

### Pago de contratistas y contingencia (CFC)

Costo de contratistas	976,000.00
Contingencias	1,952,000.00
	2,928,000.00

**Costos fijos de capital directos (DFC = TPC+CFC)** 22,450,000.00

### Costos de mano de obra – Resumen de proceso

Tipo de puesto	Costo unitario (USD/h)	Monto anual (h)	Costo anual (USD)	%
Supervisor1	9.66	33,943	327,888.00	25.85
Gerente	15.87	11,314	179,558.00	14.15

Analista Químico	5.29	22,629	119,705.00	9.44
Operador	3.34	192,343	641,463.00	50.56
TOTAL		260,229	1,268,614.00	100.00

### Costos de operación anual (Precios de 2013)

Costo de artículo	USD	%
Materia prima	18,324,000.00	78.12
Mano de obra - dependiente	1,269,000.00	5.41
Facilidades - dependiente	3,520,000.00	15.01
Utilidades	210,000.00	0.90
Transporte	133,000.00	0.57
TOTAL	25,430,000.00	100

### Análisis de rentabilidad (Precios de 2013 en USD)

A	Capital fijo directo	22,450,000.00
B	Capital circulante	1,800,000.00
C	Costo de apertura	1,122,000.00
D	Up-Frontal R&D	0.00
E	Up-Frontal real	0.00
F	Inversión total (A+B+C+D+E)	25,373,000.00
G	Inversión cargada a este proyecto	25,373,000.00

### H Tasa de remuneración

Entrega (Ingreso principal)	23,610,301 L(STP) /año
NaN03 (Ingreso)	341,371 kg /año
Citrato de sodio (Ingreso)	239,777 kg/año
Glicerol (Ingreso)	2,059,264 kg /año

### I Precio por ingresos en USD

Entrega (Ingreso principal)	1.02 /L(STP)
-----------------------------	--------------

	NaN03 (Ingreso)	2.48 /kg
	Citrato de sodio (Ingreso)	3.07 /kg
	Glicerol (Ingreso)	1.79 /kg
<b>J</b>	<b>Ingresos en USD</b>	
	Entrega (Ingreso principal)	24,038,000.00 /año
	NaN03 (Ingreso)	848,000.00 /año
	Citrato de sodio (Ingreso)	736,000.00 /año
	Glicerol (Ingreso)	3,686,000.00 /año
	Ingresos totales	29,307,000.00 /año
<b>K</b>	<b>Costo anual de operación (AOC)</b>	
	AOC	23,456,000.00 USD/año
<b>L</b>	<b>Ingreso por costo unitario de producción</b>	
	Costo unitario de producción	0.99 USD/L(STP) MP
	Ingreso unitario de producción	1.24 USD/L(STP) MP
<b>M</b>	<b>Ingreso bruto (J-K)</b>	5,852,000.00 USD/año
	Impuestos (30%)	1,756,000.00 USD/año
<b>N</b>	<b>Ingreso neto (M-N + Depreciación)</b>	5,518,000.00 USD/año
<b>O</b>	<b>Margen bruto</b>	19.97 %
	Tasa de retorno	
	Tiempo de recuperación de capital	21.75 %
	MP =Flujo total de la corriente de entrega	4.60 años