



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“PRODUCCIÓN DE BIODIESEL ASISTIDO
POR DISPERSIÓN DE ALTA
TRASQUILACIÓN”**

TESIS DE MAESTRÍA

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

“MARIBEL MORALES TÉLLEZ”

ASESOR:

“DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ”

CO-ASESORA:

“DRA. LYDIA MARÍA PÉREZ DÍAZ”

H. Puebla Z., Diciembre 2017



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante: MARIBEL MORALES TÉLLEZ

Matrícula: 215471061

Nombre del director: DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

Nombre del codirector: DRA. LYDIA MARÍA PÉREZ DÍAZ

Título de la Tesis:

“PRODUCCIÓN DE BIODIESEL ASISTIDO POR DISPERSIÓN DE ALTA TRASQUILACIÓN”

Comisión Revisora:

Presidente: DR. ALVARO SAMPIERI CRODA

Firma: _____

Secretario(a): DR. JESÚS SANDOVAL RAMÍREZ

Firma: _____

Vocal (1): DRA. LYDIA MARÍA PÉREZ DÍAZ

Firma: _____

Vocal (2): DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.**

Fecha de examen: 12 de DICIEMBRE de 2017

Hora: 09:00-11:00 HRS

Día de la semana: MARTES

Lugar: FIQ 8-202



Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado. - FIQ. - BUAP



BUAP

A quien corresponda,

Por medio de la presente, se **HACE CONSTAR** que, en los archivos de esta Secretaría, se encuentra debidamente autorizado por el **COMITÉ ACADÉMICO DE LA MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA**, el **COMITÉ TUTORIAL** de:

MARIBEL MORALES TELLEZ

Estudiante de la Generación 2015 de la Maestría en Ingeniería Química de esta Facultad con número de matrícula 215471061. El proyecto de tesis se titula:

PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL ASISTIDO POR DISPERSIÓN DE ALTA TRASQUILACIÓN

Teniendo como

Director de Tesis: **DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ**

Codirector de Tesis: **DRA. LIDIA MARÍA PÉREZ DÍAZ**

Comité Tutorial:

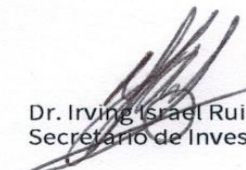
**DR. ÁLVARO SAMPIERI CRODA
DR. JESÚS SANDOVAL RAMÍREZ
DRA. LIDIA MARÍA PÉREZ DÍAZ
DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ**

Sin más por el momento, me pongo a sus órdenes para cualquier aclaración.

Atentamente

"Pensar bien, para vivir mejor"

H. Puebla de Z., a 21 de noviembre de 2017


Dr. Irving Israel Ruiz López
Secretario de Investigación y Estudios de Posgrado



c.c.p. archivo

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251

Agradecimientos.

A Dios.

Por permitirme llegar hasta este momento lleno de sus enseñanzas, bondad, fe y amor; por darme un propósito en la vida, por darme la paz y consuelo para sanar mis heridas, pero principalmente por cuidar de mi familia y de mí cuando más lo necesitamos.

A mi familia

Agradezco a Dios por los padres que eligió para mí, por su entrega quiero dar gracias, en primer lugar, a mi madre por ser mi apoyo incondicional, mi guía, por su amor infinito y sus sabios consejos, por demostrar ser una mujer fuerte y trabajadora, a la cual agradezco desde lo más profundo de mí ser mi formación como profesionista. A mi padre, el cual lo llevo en mi corazón y es mi ángel guardián, a ese hombre que impulsó mis mayores sueños y el deseo de superarme en la vida. Los amo. A mis hermanos, por brindarme su apoyo en momentos difíciles, por darme el mejor regalo que son mis sobrinitos, a esos niños que tanto amo con el corazón y que me permiten ser parte importante de su crecimiento.

A mis asesores de tesis

Al Dr. Manuel Sánchez Cantú por hacerme partícipe de su experiencia y conocimientos durante mi estancia en el laboratorio de Biocombustibles, por su paciencia para enseñar, y su forma genuina de trabajar, pero sobre todo los comentarios hacia este trabajo que contribuyeron en gran medida a su mejora y a mi crecimiento profesional. A la Dra. Lydia Pérez Díaz por sus consejos y cariño, su paciencia para explicarme las cosas, gracias a su ayuda esto ha parecido un tanto menos complicado, sus palabras de aliento han motivado mí ser personal. A ellos dos por apoyarme incondicionalmente para terminar este proyecto y abrirme paso a oportunidades laborales. ¡Gracias!

A mis sinodales

Quiero enfatizar mi agradecimiento hacia el Dr. Jesús Sandoval Ramírez por tener el espíritu de enseñanza ante las dudas que surgieron a lo largo de esta tesis. A su equipo de trabajo, las maestras, Reyna Zeferino y Jazmín Ciciolil por auxiliarme de su conocimiento en el laboratorio y compartir conmigo sus experiencias académicas. Finalmente, al Dr. Álvaro Sampieri Croda por sus comentarios constructivos y observaciones a este trabajo que sin duda alguna promovieron su culminación.

A las Facultades de Ingeniería, Ingeniería Química e Ingeniería en Materiales:

Agradezco al Mtro. Fernando Daniel Lazcano Hernández, director de la Facultad de Ingeniería, en especial al M.I. Juan José Sánchez López responsable del Laboratorio de Eléctrica y a los alumnos del servicio social José Manuel Palacios Morales y Julio cesar Barreto Barreto por el apoyo para el cálculo del consumo energético de los equipos para producir biodiesel del Laboratorio de Biocombustibles. A la maestra Juana Deisy Santamaría Juárez por las facilidades otorgadas en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Ingeniería Química para llevar a cabo las caracterizaciones de IR del metanol y a la Doctora Nancy Tepale Ochoa, investigadora de la Facultad de Ingeniería de Materiales, por haber facilitado su reómetro para las medidas de viscosidad.

A mis amigos

A mi amiga Karla por apoyarme en todo momento, estar al pendiente de mí y quererme como nunca nadie en la vida. A Rosita, por compartir conmigo tantos años de amistad, por darme consejos y animarnos mutuamente a luchar a pesar de los problemas. A mis amigos Alejandra y Miguel, con quienes he pasado historias inolvidables en la maestría, por estar conmigo en momentos buenos y malos, por apoyarme y quererme tanto. A Elo, por su compañerismo en el laboratorio y ser alguien en quien se puede confiar, gracias por tu amistad y apoyo durante todo este tiempo. A Yuri y Mariana, con quienes compartí clases y risas; a todos y cada uno de ustedes, gracias.

Agradecimientos especiales.

A CONACYT

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado durante el periodo 2015-2017 para la maestría en Ingeniería Química.

A Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado

Por el apoyo otorgado para la conclusión de tesis dentro del “Programa II. Investigación y Posgrado. Aseguramiento de la calidad en el Posgrado. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2013-2017.”

Índice

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Hipótesis	5
Objetivos	5
Capítulo I. Generalidades	6
1.1 Biodiesel fuente energética.....	7
1.2 Generalidades del biodiesel.....	8
1.3 Materias primas para la producción de biodiesel	9
1.3.1 Aceites vegetales y grasas animales	11
1.3.2 El aceite de soya	12
1.3.3 Otros aceites vegetales	13
1.4 Métodos de acondicionamiento de los aceites	14
1.4.1 Dilución	14
1.4.2 Pirólisis	14
1.4.3 Microemulsión.....	15
1.4.4 Transesterificación.....	15
1.5 Tecnologías para la producción de biodiesel	16
1.5.1 Transesterificación ultrasónica	16
1.5.2 Transesterificación en condiciones supercríticas.....	17
1.5.3 Transesterificación por vía enzimática.....	17
1.5.4 Transesterificación por destilación reactiva	17
1.5.5 Transesterificación homogénea	18
1.5.5.1 Transesterificación homogénea catalizada por bases.....	18
1.5.5.2 Transesterificación homogénea catalizada por ácidos.....	18
1.5.6 Transesterificación heterogénea.....	18
1.6 Desventajas de los métodos convencionales para la producción de BD	19
1.7 Dispersión de alta trasquilación.....	19
1.7.1 Principios de la dispersión	20
1.7.2 Mezcladoras de rotor-estator	21
1.7.3 La dispersión de alta trasquilación en la producción de biodiesel	22

1.8 Bibliografía	24
Capítulo II. Metodología	30
2.1 Materiales y equipos	32
2.2. Caracterización de la materia prima	35
2.2.1 Aceite de soya	35
2.2.2 Metanol	35
2.3 Reacciones de transesterificación	35
2.4 Separación de los productos	37
2.4.1 Centrifugación.....	37
2.4.2 Gravedad	38
2.5 Evaluación de las variables de estudio en la reacción de transesterificación..	38
2.6 Técnicas de caracterización	39
2.6.1 Densidad.....	39
2.6.2 Viscosidad	39
2.6.3 Contenido de jabones	40
2.6.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón.....	40
2.6.5 Índice de acidez	41
2.7 Determinación del gasto energético	41
2.7.1 Dispensor (HSM)	42
2.7.2 Mantilla de agitación/calentamiento	42
2.9 Bibliografía	44
Capítulo III. Resultados y discusión	45
3.1 Caracterización de los aceites vegetales	46
3.1.1 Resonancia Magnética Nuclear de Protón ¹ H.....	46
3.2 Caracterización del metanol	50
3.3 Reacciones de transesterificación	51
3.3.1 Efecto de la cantidad de catalizador	51
3.3.2 Efecto de la velocidad de dispersión	52
3.3.3 Efecto del tiempo de dispersión	54
3.3.4 Efecto de la relación molar alcohol:aceite.....	55
3.3.5 Efecto de los catalizadores	57
3.3.6 Efecto de los aceites vegetales empleados	58
3.4 Caracterización del biodiesel.....	59
3.4.1 Densidad.....	59

3.4.2 Viscosidad	60
3.4.3 Contenido de jabones	60
3.4.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón ^1H	61
3.5 Consumo energético	62
3.6 Mecanismo de vía de reacción	63
3.6 Bibliografía	65
Conclusiones	68

Índice de Figuras.

Capítulo I

Figura 1. 1 Estructura química del aceite vegetal de soya.	13
Figura 1. 2 Estructura química del aceite de ricino.....	14
Figura 1. 3 Reacción general de transesterificación.....	16
Figura 1. 4 a) Dispensor de alta trasquilación b) rotor.	22

Capítulo II

Figura 2.1 Diagrama de la metodología.	31
Figura 2.2 Dispensor de alta trasquilación.	33
Figura 2.3 Sistema de destilación para la purificación del metanol.	34
Figura 2.4 Cambio de coloración del metanol durante la purificación a) antes b) después.....	34
Figura 2.5 Catalizador disuelto en metanol.	36
Figura 2.6 Fases inmiscibles entre el aceite de soya y metanol.....	36
Figura 2.7 Mezcla de los productos obtenidos en la reacción de transesterificación a) durante y b) después de la dispersión de alta trasquilación.....	37
Figura 2.8 Tiempo de separación de biodiesel y glicerina por centrifugación a) 1 min, b) 2 min, c) 3 min, d) 4 min y e) 5 min.	37
Figura 2.9 Tiempo de separación de biodiesel y glicerina por gravedad A) Inicio, B) 1 h, C) 2 h, D) 4 h y E) 5 h.....	38

Capítulo III

Figura 3.1 Espectro de RMN ¹ H de los aceites empleados A Soya, B Maíz, C oliva, D girasol, E canola y F ricino.....	47
Figura 3.2 Espectro de infrarrojo del metanol.....	50
Figura 3.3 Efecto de la cantidad de catalizador.....	52
Figura 3.4 Efecto de la velocidad de dispersión.	54
Figura 3.5 Efecto del tiempo de dispersión.	55
Figura 3. 6 Efecto de la relación molar alcohol: aceite.	57
Figura 3.7 Efecto del tipo de catalizador.	58

Figura 3.8 Estructura química del biodiesel obtenido a partir de los aceites (A-E).	61
Figura 3.9 Estructura química del biodiesel obtenido a partir del aceite vegetal de ricino.....	61
Figura 3.10 Espectro de RMN ¹ H del biodiesel obtenido a partir de los diferentes aceites empleados A Soya, B Maíz, C oliva, D girasol, E canola y F ricino.....	62
Figura 3.11 Mecanismo propuesto para la producción de biodiesel mediante dispersión de alta trasquilación (High Shear Mixing).....	64

Índice de Tablas.

Capítulo I

Tabla 1.1 Propiedades del BD comparado con el diesel de petróleo (DP).....	8
Tabla 1.2 Materias primas, catalizadores y condiciones de reacción para la obtención de biodiesel.....	10
Tabla 1.3 Composición química de los aceites vegetales.	13
Tabla 1.4 Parámetros de reacción para diferentes tipos de aceites.....	19

Capítulo II

Tabla 2.1 Proveedores de aceites vegetales.....	32
---	----

Capítulo III

Tabla 3.1 Asignaciones de RMN ¹ H y protones de división de los aceites A, B, C, D y E.	48
Tabla 3.2 Asignaciones de RMN ¹ H y protones de división del aceite F.	48
Tabla 3.3 Densidad y contenido de AGL de los aceites utilizados.	49
Tabla 3.4 Conversiones de los diferentes tipos de aceites en relación con la cantidad de %AGL.	59
Tabla 3.5 Viscosidad de la materia prima y el biodiesel obtenido.	60
Tabla 3.6 Contenido de jabones en el biodiesel de soya.	61

Resumen

En este proyecto de investigación se propuso una nueva forma de producción de biodiesel mediante la reacción de transesterificación en fase homogénea del aceite de soya y metanol empleando un dispersor de alta trasquilación a temperatura ambiente y presión atmosférica. El proceso consistió en la emulsión de dos líquidos inmiscibles (metanol/aceite de soya) en presencia de hidróxido de sodio como catalizador. Se evaluaron parámetros tales como la cantidad de catalizador (0.35, 0.5, 0.6, 0.75 y 1%), velocidad de dispersión (1000, 2000, 3000 y 4000 rpm), tiempo de dispersión (10, 25, 40 y 60 s), relación molar alcohol: aceite (2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 6:1) y tipos de catalizador (NaOH, KOH, HCl y H₂SO₄).

Asimismo, el procedimiento se aplicó a otros tipos de aceites vegetales como canola, maíz, girasol, oliva y ricino para verificar que el procedimiento era aplicable a otros aceites vegetales. El biodiesel obtenido fue analizado por Resonancia Magnética Nuclear de Protón ¹H y se evaluaron propiedades fisicoquímicas tales como viscosidad, densidad, y contenido de jabones, las cuales fueron comparadas de acuerdo a la norma EN 14214. Los resultados obtenidos muestran que el biodiesel producido bajo una relación de 0.6% w/w de catalizador, a una velocidad de reacción de 4000 rpm, tiempo de dispersión de 40 segundos, una relación molar de metanol:aceite vegetal de 5:1 y utilizando hidróxido de sodio como catalizador cumplen con los estándares de la norma dando conversiones superiores al 97%. Además, se realizó el consumo de energía total del dispersor de alta trasquilación (40 s), se comparó este resultado con el gasto obtenido en una manta de calentamiento tradicional (1 h, 60 °C), y finalmente, se propuso un mecanismo de vía de reacción para la dispersión de alta trasquilación.

Abstract

In this research project, a new procedure of biodiesel production by the transesterification reaction in homogeneous phase of soybean oil and methanol using a high shear dispersion at room temperature and atmospheric pressure was proposed. The process consisted in the emulsion of two immiscible liquids (methanol/soybean oil) in presence of sodium hydroxide as a catalyst. Parameters such as the amount of catalyst (0.35, 0.5, 0.6, 0.75 and 1%), dispersion speed (1000, 2000, 3000 and 4000 rpm), dispersion time (10, 25, 40 and 60 s), oil:methanol ratio (2:1, 3:1, 4:1, 5:1 and 6:1) and catalyst types (NaOH, KOH, HCl and H₂SO₄) were evaluated.

The procedure was also applied to other types of vegetable oils such as canola, corn, sunflower, olive and castor oil. The obtained biodiesel was analyzed by Proton Nuclear Magnetic Resonance and physical-chemical properties such as viscosity, density and soap content were evaluated, which were compared according to EN 14214. The obtained results showed that the produced biodiesel using a 0.6% catalyst w/w ratio, 4000 rpm of reaction, 40 s of dispersion time, an oil: methanol ratio of 5:1 and using sodium hydroxide as catalyst complies with the standards of the norm giving conversions above 97%. In addition, the total energy consumption of the high shear dispersion (40 s) was carried out and the result was compared to the expenditure obtained in a traditional heating mantle (1 h, 60 °C), and finally, a reaction path mechanism was proposed for the high shear dispersion.

Introducción

Actualmente la producción y consumo de biodiesel a nivel internacional, ha adquirido un mayor auge como resultado del encarecimiento del petróleo y sus derivados, los altos índices de emisiones de contaminantes tales como el dióxido de carbono (CO₂), el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), hidrocarburos no quemados o parcialmente quemados (HC) y material particulado, así como la necesidad de impulsar el compromiso con el desarrollo sustentable.

El biodiesel es una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos que se obtiene de fuentes renovables, como aceites vegetales o grasas animales, a través de un proceso llamado transesterificación. Esta reacción puede ser catalizada por álcalis, ácidos o enzimas. Se han realizado varios estudios utilizando diferentes aceites como materia prima, distintos alcoholes así mismo como diferentes catalizadores incluyendo catalizadores homogéneos como el NaOH, KOH y H₂SO₄ y catalizadores heterogéneos como las lipasas.

La producción de biodiesel se basa en disminuir la viscosidad de los aceites vegetales, para disminuirla se usan métodos como dilución, microemulsificación, pirolisis y transesterificación, siendo ésta última la más utilizada.

Aunque la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel no es nueva, se ha buscado su sustentabilidad mediante la disminución del gasto y costo energético, así como volverla más simple y/o amigable con el medio ambiente. La reacción se ha realizado en fase homogénea y heterogénea, utilizando catalizadores enzimáticos, destilación reactiva, condiciones supercríticas, microondas y ultrasonido. Sin embargo, la producción de biodiesel empleando los procedimientos anteriormente citados involucra alguno de los siguientes inconvenientes: alto consumo de energía, corrosión del reactor y tuberías debido a las altas condiciones ácidas o alcalinas, difícil separación de catalizador de la mezcla de reacción, el catalizador no puede reutilizarse o regenerarse, uso de grandes cantidades de agua para la purificación de los productos.

Una alternativa de mejora al proceso de producción consiste en el uso de la dispersión de alta trasquilación. El parámetro más importante para las reacciones que ocurren en sistemas inmiscibles es la intensidad de mezcla o agitación, el mezclado es esencial para la dispersión de una fase en otra de manera que se promueva el contacto y el área interfacial.

Por tal motivo, en este trabajo se presenta una forma sencilla para la producción de biodiesel a temperatura ambiente y presión atmosférica mediante la reacción de transesterificación en fase homogénea del aceite de soya y metanol empleando un dispersor de alta trasquilación. El proceso consistió en producción de la emulsión entre los reactivos (metanol y aceite de soya), en presencia de un catalizador homogéneo. Se investigó el efecto de la cantidad de catalizador, la velocidad y tiempo de dispersión, la relación molar alcohol:aceite, la naturaleza del catalizador y su aplicación a otros aceites vegetales.

Hipótesis

Es posible la producción de biodiesel asistido por dispersión de alta trasquilación.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar el efecto de la dispersión de alta trasquilación en la producción de biodiesel.

Objetivos específicos

1. Caracterizar la materia prima.
2. Determinar el efecto de la velocidad y tiempo de dispersión.
3. Evaluar el tipo y cantidad de catalizador.
4. Estimar la relación molar alcohol:aceite.
5. Determinar las propiedades del biodiesel obtenido.

Capítulo I.

Generalidades

1.1 Biodiesel fuente energética

El hombre tiene a su alcance fuentes de energía alternativas que le permiten cubrir las necesidades ante las exigencias actuales. Dentro de éstas se encuentra el sol, el viento, el agua y la biomasa; de la cual se obtienen los biocombustibles. Éstos se dividen principalmente en sólidos, líquidos o gaseosos. Por el lado de los sólidos se encuentran los pellets o briquetas obtenidas de forma industrial, residuos agroindustriales, astillas y leña; en los líquidos, por una parte, se encuentran los bioalcoholes, que provienen de la fermentación alcohólica de cultivos vegetales ricos en azúcares como el bioetanol, y por otra parte los aceites que son derivados de diversos tipos de especies oleaginosas como el biodiesel. Finalmente, los biocombustibles gaseosos, que son aquellos combustibles de origen no fósil obtenidos a partir de la descomposición de materia orgánica en condiciones de ausencia de oxígeno, el más conocido es el biogás [1].

El biodiesel (BD) es un producto que se ha convertido en la sustitución total o parcial del diésel de petróleo ya que es un combustible amigable con el medio ambiente. La ASTM lo define como “mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales. Este biocombustible es identificado como una mezcla de alquil ésteres de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés). El término bio hace referencia a su naturaleza renovable y biológica, el uso de una tonelada de biodiesel evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO_2) y sobre todo al ser un producto oxigenado su combustión es más completa, reduciendo la emisión de partículas e hidrocarburos no quemados [2,3].

El BD, utilizado como combustible líquido, presenta ventajas energéticas, medioambientales y económicas. Los motores diesel de hoy en día requieren un combustible que sea limpio al quemarlo, además de permanecer estable bajo distintas condiciones en las que opera. El biodiesel es el único combustible alternativo que puede usarse directamente en cualquier motor diesel, sin ser necesaria ningún tipo de modificación química; como sus propiedades son similares al combustible diesel de petróleo, se pueden mezclar ambos en cualquier proporción, sin ningún problema [4].

Sin embargo, presenta como inconvenientes un menor poder calorífico (alrededor de un 10 %) y un comportamiento inferior a bajas temperaturas con tendencia al solidificarse en condiciones de frío extremas, lo que contribuye a que deba ser tratado con aditivos específicos. No obstante, presenta un número de cetano superior al del gasóleo, mejorándolo si se emplea como aditivo de éste y tiene un punto de inflamación más alto, por tales condiciones permite un transporte de almacenamiento más seguro. En la Tabla 1.1 se muestra un resumen de las propiedades anteriormente mencionadas [5].

Tabla 1.1 Propiedades del BD comparado con el diesel de petróleo (DP).

Propiedad	DP	Aceite de girasol	Biodiesel de girasol	Aceite de colza	Biodiesel de colza
Densidad específica (Kg/dm³)	0.835	0.924	0.88	0.0916	0.88
Viscosidad (cSt) a:					
20°C	5.1	63.8	---	77.8	7.5
50°C	2.6	34.9	4.22	25.7	3.8
PCS (kcal/L)	9.216	8.76	8.472	8.928	---
PCI (kcal/L)	8.496	8.194	7.930	8.232	7.944
Número de cetano	>45	33	45-51	44-51	52-56
Residuo carbonoso (%)	0.15	0.42	0.04	0.25	0.02
Azufre (%)	0.005	0.01	0.001	0.002	0.001

1.2 Generalidades del biodiesel

El uso por primera vez de aceites vegetales como combustibles, se remontan al año de 1900, siendo Rudolph Diesel quien lo utilizara en su motor de ignición-compresión y quien predijo el futuro de los biocombustibles. Sin embargo, varios años antes de que se hubiera inventado el motor diesel, los británicos E. Duffy y J. Patrick desarrollaron la técnica de transesterificación en aceites vegetales en 1853 con el objetivo de obtener glicerina y utilizarla en la producción de jabones [6].

Durante la segunda guerra mundial, y ante la escasez de combustibles fósiles, se destacaron las investigaciones realizadas sobre el BD. Pero fue hasta el

año de 1970, que el biodiesel se desarrolló de forma significativa a raíz de la crisis energética que sucedía en el momento y al elevado costo del petróleo. Posteriormente, como hecho importante en 1985 se construye la primera planta piloto productora de biodiesel a partir de las semillas de canola en Silberberg, Austria [7]. En la actualidad, Estados Unidos es el principal productor mundial de biodiesel, siguiéndole en el ranking Alemania, Indonesia, Brasil y Argentina [8].

El biodiesel se puede obtener por la reacción de transesterificación de los triglicéridos contenidos en la materia prima con un alcohol y un catalizador ya sea ácido o básico. La reacción de transesterificación, también llamada alcoholisis es una reacción característica de los ésteres, y consecuentemente de los lípidos, en la cual el aceite o la grasa reacciona con ácidos grasos, alcoholes u otros ésteres con intercambio de los grupos acilo. En el caso específico del biodiesel, el aceite, que está compuesto básicamente de cadenas de triglicéridos de ácidos grasos, reacciona con un alcohol para formar glicerol y monoalquil ésteres (biodiesel), como productos [7].

En la actualidad, la producción industrial de biodiesel se lleva a cabo por la reacción de transesterificación catalizada por ácidos o bases en fase homogénea. Las rutas reportadas para la conversión de aceites vegetales en biodiesel incluyen el uso de catalizadores básicos fuertes tales como NaOH, KOH y NaOCH₃ [9-11], además de ácidos tales como el HCl y H₂SO₄ [11]. En este sentido, la catálisis básica es preferida sobre la ácida ya que esta última es más corrosiva y presenta menor actividad [13]. Aunado a lo anterior, en la literatura se reporta que la velocidad de reacción empleando catalizadores ácidos es hasta 4000 veces más lenta comparada con la catálisis básica [14].

1.3 Materias primas para la producción de biodiesel

Las materias primas necesarias para la producción de biodiesel son alcoholes y triglicéridos, ya sean de origen vegetal o animal. La cinética de reacción depende del tipo de alcohol utilizado (metanol, etanol, propanol, butanol, etc.), tipo y composición del aceite vegetal (incluida cantidad de humedad y ácidos grasos libres), tipo y cantidad de catalizador utilizado, temperatura y relación molar

alcohol:aceite utilizada [15]. Las condiciones estándar de producción de biodiesel por catálisis básica homogénea utilizando metanol son: 60 °C de temperatura de reacción y 6:1 de proporción molar alcohol:aceite. Esta temperatura se debe a que es la temperatura más alta en la que se puede llevar a cabo la reacción sin la evaporación del metanol. El alcohol se introduce en exceso por dos razones, una de ellas es desplazar el equilibrio químico de la reacción de transesterificación hacia los productos, favoreciendo la formación de biodiesel; y el otro motivo es que el exceso de metanol facilita la separación posterior de glicerina del biodiesel formado.

En la Tabla 1.2 se presentan las condiciones reportadas en la bibliografía para la producción de biodiesel a partir de aceites como soya, canola, girasol, higuera y piñón mexicano (*Jatropha curcas*). La Tabla 1.2 hace evidente que la obtención de biodiesel se encuentra íntimamente relacionada con las materias primas (alcohol y aceite), el catalizador, temperatura y tiempo de reacción y con la relación molar alcohol:aceite.

Tabla 1.2 Materias primas, catalizadores y condiciones de reacción para la obtención de biodiesel.

Aceite	Catalizador	Cantidad de catalizador (%)	Alcohol	Relación molar aceite: alcohol	Condiciones de reacción	Rendimiento de ésteres (%)
Soya ^[7]	NaOCH ₃	0.5	Metanol	1:6	60°C, 1.5h	>95
Canola ^[16]	KOH	1	Metanol	1:6	65°C, 2h, 600 rpm	96
Girasol ^[17]	NaOH	1	Metanol	1:6	60°C, 2h, 600 rpm	97.1
Higuera ^[18]	NaOH	0.2	Metanol	1:6	80°C, 2h	71
	KOH	0.2	Metanol	1:6	80°C, 2h	59
	NaOCH ₃	0.2	Metanol	1:6	80°C, 2h	85
	KOCH ₃	0.2	Metanol	1:6	80°C, 2h	80
Piñón mexicano (Jatropha Curcas) ^[19]	KOH	1.3	Metanol	1:6	64°C, 30 min	99.2

La utilización de metanol puede estar influenciada por dos factores. Por un lado, el número de carbonos de la cadena es más corta lo que facilita el ataque del metanol sobre la molécula de triglicérido; y por el otro lado, la reacción de transesterificación se ve favorecida debido a que la polaridad del anión metóxido es mayor [20]. Con respecto al aceite, puede tener varias procedencias y cuya diferencia radica en la composición de la molécula del triglicérido, es decir, el tipo de ácido carboxílico unido al esqueleto carbonato del glicérido y en la cantidad de ácidos grasos libres.

1.3.1 Aceites vegetales y grasas animales

Los aceites vegetales y grasas animales, desde el punto de vista químico, están formados mayoritariamente por triglicéridos; es decir, ésteres con tres cadenas moleculares de ácidos grasos unidas a una molécula de glicerol. Se han identificado alrededor de 350 variedades de aceites naturales para la obtención de biodiesel, entre las que destacan principalmente los de girasol, soya, maíz, semilla de algodón, cártamo y cacahuete.

Los aceites se pueden clasificar en función de su procedencia como:

a) Aceites vegetales.

- Aceites de semillas oleaginosas: girasol, colza, soya y coco.
- Aceites de frutos oleaginosos: palma.
- Aceites de semillas oleaginosas alternativas: Brassica carinata, Camelina sativa, Cynara cardunculus y Crambe abyssinica.
- Aceites de semillas oleaginosas modificadas genéticamente: aceite de girasol de alto oleico.
- Aceites vegetales de alta acidez: aceite de oliva.

b) Aceites reciclados de cocina.

c) Aceites no comestibles: aceite de ricino y jatropha curcas.

d) Grasas animales: Sebo de distintas calidades como sebo vacuno, grasa de pollo y manteca de cerdo [21].

Las materias primas convencionales son los excedentes de producción de aceites de semillas oleaginosas y frutos oleaginosos, siendo la soya la que suministra la mayor cantidad de aceite en el mundo, seguida de la palma y la canola, y en menor grado de la aceituna, el ajonjolí, el algodón, el cacahuate, el cacao, el cártamo, el coco, el girasol y el maíz. Los aceites alternativos son aceites, por ejemplo, el obtenido a partir de *Bassica carinata* que es una semilla oleaginosa, de la familia de la colza que tiene alto contenido de ácido erúcico y, por lo tanto, no se puede comercializar para alimentación [22]. En cuanto a las de origen animal, la manteca de cerdo ocupa el primer lugar, seguida del sebo de res y el aceite de pescado. El sebo tiene diferentes grados de calidad respecto a su utilización en la alimentación siendo los de peor calidad, desde un punto de vista económico, los más adecuados para la producción de biodiesel.

1.3.2 El aceite de soya

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

La soya pertenece a la familia de las leguminosas, como la judía y el guisante entre muchas especies vegetales de interés económico. Se forman dentro de vainas, que es el fruto típico de esta familia de plantas. Es una planta anual que se cultiva durante la estación cálida. La semilla de soya se recolecta cuando la vaina esta amarilla. Cada vaina puede contener entre una y cuatro habas de tamaño pequeño y diferentes colores según variedades: amarillas, marrones, verdes, negras o moteadas. La más frecuente es amarilla y también con más valor agregado, ya que es la que normalmente se utiliza para obtener el aceite [23].

El aceite de soya presenta una composición variada de ácidos glicéridos de acuerdo a lo reportado por Walter y George [24,25], de los cuales destacan el ácido linoléico, ácido oléico y ácido palmítico, con valores aproximados de 51.5%, 33.4% y 6.8% respectivamente. De ahí, como se observa en la Figura 1.1, que la

composición principal de los triglicéridos sean cadenas palmíticas, oléicas y linoléicas [26].

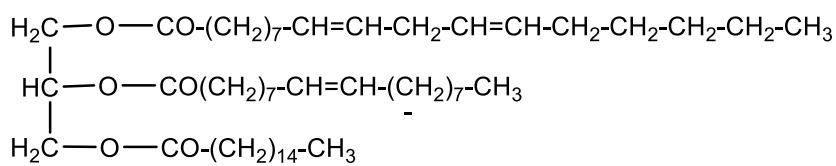


Figura 1. 1 Estructura química del aceite vegetal de soya.

1.3.3 Otros aceites vegetales

También el aceite de maíz, oliva, girasol y canola tiene la misma composición química que el aceite de soya, pero con proporción diferente según la bibliografía reportada (ver tabla 1.3) [27].

Tabla 1. 3 Composición química de los aceites vegetales.

Aceite vegetal	Ácido esteárico (16:0) ^a	Ácido palmítico (18:0)	Ácido oléico (18:1)	Ácido linoléico (18:2)	Otros ácidos
Soya	4	11	24	54	7
Maíz	2	11	28	58	1
Oliva	3	13	71	10	1
Girasol	6.4	2.9	17.7	72.8	0.1
Canola	4	2	62	22	10

^a (16:0) La cadena de alquilo en el triglicérido contiene 16 átomos de carbono y un doble enlace cero.

Por otra parte, el aceite de ricino está compuesto principalmente por 80-90% de ácido ricinoléico, 3-6% ácido linoléico, 2-4% de ácido oléico, 1-5% de ácidos grasos como el ácido palmítico y el ácido esteárico [28]. Como se puede ver, la composición porcentual de los aceites es similar, el único aceite que tiene una composición más baja en ácido linoleico es el aceite de oliva, notando una diferencia en el espectro de RMN ¹H, como se mencionará más adelante en los resultados.

1.4.3 Microemulsión

La microemulsión con alcoholes ha sido pensada para reducir el problema de la elevada viscosidad de los aceites. Las microemulsiones se definen como dispersiones coloidales transparentes termodinámicamente estables en las que el diámetro de la dispersión de partículas es de menos de un cuarto de longitud de onda de la luz visible. La microemulsión a base de combustible también se denomina "combustible híbrido" [31], según Ramadhas y colaboradores (2004), las microestructuras en líquidos tienen dimensiones de 1 a 150 nm que ayudan a mejorar las características de pulverización mediante la vaporización explosiva del componente en micelas [32]. El combustible generado por esta tecnología produce mayores depósitos de carbón y laca sobre los filtros de los inyectores, en las válvulas de admisión y en los cilindros. Además, el combustible resultante de la microemulsión presenta un bajo poder calorífico [33].

1.4.4 Transesterificación

Entre las cuatro técnicas, la transesterificación es la más prometedora al problema de la alta viscosidad porque es el método más reportado en la literatura. Se ha buscado la sustentabilidad de la reacción mediante la disminución del gasto y costo energético, haciéndola de una forma más simple y a la vez amigable con el medio ambiente. La reacción se ha realizado en fase homogénea y heterogénea, utilizando catalizadores enzimáticos, destilación reactiva, condiciones supercríticas, microondas y ultrasonido [34].

En la Figura 1.3 puede observarse el esquema de la reacción general de transesterificación, donde un triglicérido reacciona con 3 moléculas de metanol en presencia de un catalizador generando 3 moléculas de metil ésteres y una molécula de glicerina como productos. Básicamente, la reacción de transesterificación consiste en una secuencia de tres reacciones reversibles consecutivas. El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, seguidos por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y finalmente de monoglicéridos en glicerina. Estequiométricamente se requieren tres moles de alcohol por mol de triglicérido,

pero en la práctica se emplea un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia una mayor producción de los alquil ésteres [7].

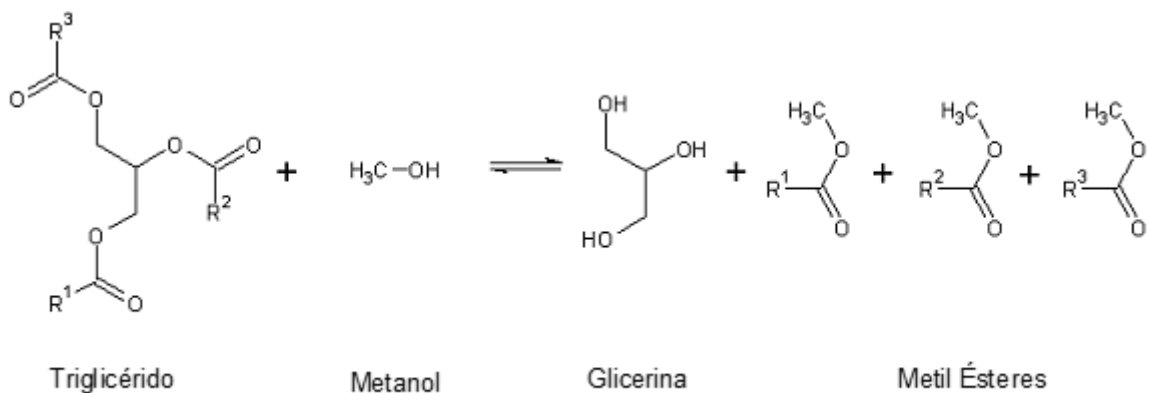


Figura 1. 3 Reacción general de transesterificación.

1.5 Tecnologías para la producción de biodiesel

1.5.1 Transesterificación ultrasónica

El uso del ultrasonido en la transesterificación del biodiesel se ha reportado como una nueva tecnología, que mejora las características de transferencia de masa conduciendo a tiempos de reacción reducidos [35].

Cuando un líquido es sometido a ondas ultrasónicas, en el seno del líquido se producen alternadamente una sucesión de compresiones y descompresiones súbitas. Estas descompresiones súbitas dan origen a pequeñas burbujas de gas, las cuales colapsan. El fenómeno de formación de burbujas de gas en el seno de un líquido como resultado de la formación de una zona de baja presión se denomina cavitación, y cuando la cavitación es el resultado de la aplicación de ondas ultrasónicas el fenómeno se conoce como cavitación por ultrasonido o ultrasónica.

Cuando el líquido es una mezcla de dos reactivos inmiscibles, tales como un triglicérido y metanol en condiciones catalíticas de temperatura y presión adecuadas, entonces el resultado de la aplicación del fenómeno de cavitación por ultrasonido es la reacción química entre ambos reactivos bajo un comportamiento de velocidad de reacción muy elevada. Así, utilizando un reactor de cavitación por ultrasonido para la producción del biodiesel se reduce drásticamente el tiempo de la etapa de transesterificación [36].

1.5.2 Transesterificación en condiciones supercríticas

El proceso de producción de biodiesel en condiciones supercríticas es un proceso libre de catalizadores, debido a esto, no requiere la purificación de los productos de reacción; además, el alcohol también se comporta como un catalizador ácido. Muchos estudios han demostrado que un aumento de la temperatura acelera la reacción, especialmente en condiciones por encima del punto crítico. En 2004 Madras y col., demostraron que la conversión de la transesterificación del aceite de girasol aumentó de 78% a 96% desde temperaturas de 200 hasta 400 °C. La relación molar alcohol:aceite fue de 40:1, presión de 200 bar y un tiempo de reacción de 40 minutos [37]. Aunque el proceso en condiciones supercríticas es amigable con el medio ambiente en comparación con el proceso convencional, presenta desventajas significativas a nivel energético ya que su uso implica temperaturas y presiones altas y, por ende, mayores costes de inversión para los equipos [38].

1.5.3 Transesterificación por vía enzimática

Las reacciones enzimáticas son otra alternativa de catálisis, donde se emplean enzimas denominadas lipasas. Algunas de las lipasas más utilizadas en numerosos estudios de producción de biodiesel son la *Candida*, *Penicillium* y las *Pseudomonas*. La transesterificación enzimática de aceites refinados o de desecho, es insensible al contenido de agua y ácidos grasos libres, requiere menos etapas, consume menos energía y genera menos agua de desecho [39]. Particularmente, en este tipo de reacciones, la glicerina puede ser fácilmente removida sin ningún proceso complejo, y también los ácidos grasos libres contenidos en el residuo del aceite y las grasas pueden convertirse completamente a alquil ésteres. Sin embargo, el costo de producción de un catalizador enzimático es regularmente mayor que el de uno alcalino [40].

1.5.4 Transesterificación por destilación reactiva

La destilación reactiva es un proceso que combina la destilación y reacción química en una sola unidad y es adecuada para reacciones heterogéneas, homogéneas y no catalizadas [41]. Su principio se basa en la eliminación de la glicerina con el fin de desplazar el equilibrio de reacción, lo que conduce a

conversiones altas e incluso totales. La importancia de la destilación reactiva para reacciones de transesterificación es que la mezcla de metanol y triglicéridos y la separación de cualquier exceso de metanol que esté sin reaccionar se llevan a cabo simultáneamente [42]. Éste último, (metanol sin reaccionar), se recupera por la parte superior de la columna y se recicla al material de alimentación, mientras que la glicerina y el biodiesel se recuperan por la parte inferior y se envían a un decantador donde se da la separación. La principal desventaja de este tipo de proceso es el requerimiento de alta energía, mismo que también es un problema en los procesos de destilación convencionales [43].

1.5.5 Transesterificación homogénea

1.5.5.1 Transesterificación homogénea catalizada por bases

Es el proceso industrialmente más desarrollado y empleado, puesto que los catalizadores, como hidróxido de sodio o potasio, son económicos, menos corrosivos que los catalizadores ácidos y se alcanzan conversiones superiores al 99%; en adición, la cinética es relativamente rápida, no requiere equipos complicados y la separación de los productos es fácil de realizar [44]. Su principal desventaja consiste en mantener ausencia total de agua, puesto que ésta induce una hidrólisis que forma jabones y pérdidas de alquil ésteres.

1.5.5.2 Transesterificación homogénea catalizada por ácidos

Este proceso de transesterificación es catalizado por ácidos de Brønsted, preferentemente por ácido sulfúrico. Estos catalizadores dan una muy alta producción de ésteres alquílicos, pero las reacciones son lentas en comparación con catalizadores alcalinos, en la literatura se reporta que este tipo de catálisis es 4000 veces más lenta que la catálisis básica [14]. La transesterificación catalizada por un ácido es más conveniente para ácidos o grasas que tienen altas cantidades de ácidos grasos libres y humedad.

1.5.6 Transesterificación heterogénea

El proceso de transesterificación en fase heterogénea supera al de fase homogénea ya que los catalizadores sólidos pueden ser recuperados fácilmente y

ser potencialmente reutilizados [45]. A diferencia de los catalizadores homogéneos, los heterogéneos son ambientalmente benignos y pueden ser operados en procesos continuos, además de que pueden ser reutilizados y regenerados. Sin embargo, requieren de una elevada relación molar de alcohol:aceite, gran cantidad de catalizador y altas temperaturas y presión [46].

1.6 Desventajas de los métodos convencionales para la producción de BD

A pesar de que la transesterificación proporciona altos niveles de conversión de triglicéridos a sus correspondientes ésteres alquílicos de ácidos grasos, sufre de varios inconvenientes: alto consumo de energía, la recuperación de la glicerina puede ser difícil, el catalizador ácido o alcalino tiene que ser eliminado del producto, las aguas residuales alcalinas requieren tratamiento y los ácidos grasos libres y el agua interfieren con la reacción de transesterificación [47]. En cuanto a las condiciones de reacción de los distintos tipos de aceites vegetales para la producción de biodiesel, como se observa en la Tabla 1.4, éstos requieren suministro de temperatura y tiempos prolongados de reacción de hasta 16 horas inclusive.

Tabla 1.4 Parámetros de reacción para diferentes tipos de aceites.

Tipo de aceite	Catalizador-Alcohol	Relación molar alcohol: aceite	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Concentración del catalizador [% peso]	Referencias
Soya	NaOH-MeOH	6:1	50	90	0.2	[31]
Soya	NaOH-MeOH	12:1	80	960	5	[48]
Canola	KOH-MeOH	6:1	65	120	1	[16]
Girasol	KOH-EtOH	5:1	20	60	0.5	[49]
Karanja	KOH-MeOH	6:1	65	120	1	[50]
Palma	KOH-MeOH	6:1	50	100	1	[51]

1.7 Dispersión de alta trasquilación

Una alternativa de mejora al proceso consiste en el uso de la dispersión de alta trasquilación el cual es un proceso generalmente utilizado para la homogenización, solubilización, emulsificación, conversión de polvo a pasta, molido

y reducción de partículas y gotas [12]. Todas las mezcladoras rotor/estator están compuestas de un rotor que gira a alta velocidad en torno a un estator fijo. En una unidad de "un solo paso", el rotor incluye un solo grupo de cuatro cuchillas. Cuando las cuchillas rotantes pasan cada una de las aberturas del estator, automáticamente pulverizan partículas y gotas, y expulsan el material a alta velocidad en la mezcla que los rodea, creando una intensa trasquilación hidráulica [52].

Bajo este principio se propone que, se lleve a cabo la formación de una emulsión (alcohol + catalizador) en aceite vegetal donde las gotas de cada reactivo quedarán encapsuladas en la otra fase ocasionando un mayor contacto y la aceleración de la reacción, además se requerirán menores cantidades de catalizador, así como una menor relación alcohol:aceite. Este principio sólo ha sido sugerido por algunos distribuidores de equipos de dispersión [53,54]; sin embargo, a nuestro conocimiento no existen aún reportes en la literatura científica o de patente que indiquen el uso y/o resultados obtenidos al emplear este principio en la producción de biodiesel.

Por tal motivo, en este proyecto de investigación se propuso la producción de biodiesel en fase homogénea mediante la reacción de transesterificación del aceite de soya y metanol empleando un dispersor de alta trasquilación. La función del dispersor fue disminuir el tamaño de las gotas de las fases líquidas inmiscibles (metanol/aceite de soya) para acelerar la reacción.

1.7.1 Principios de la dispersión

Una emulsión es un sistema bifásico consistente de dos líquidos inmiscibles, uno disperso como glóbulos finitos en el otro. La fase dispersa, discontinua o fase interna es el líquido dividido en glóbulos. El líquido que los rodea es conocido como la fase continua o fase dispersante. La dispersión es el método básico para preparar emulsiones, el cual consiste en aplicar una fuerza para romper la interfase y formar fragmentos finos y glóbulos [55].

La inestabilidad de las emulsiones es un proceso complejo que envuelve diferentes mecanismos que contribuyen a la transformación de una emulsión

uniformemente dispersada en un sistema separado en fases. Entre estos mecanismos se encuentran:

- 1) Agregación, la cual es una separación causada por el movimiento hacia arriba de las gotas que tienen una menor densidad que el medio que las rodea.
- 2) Floculación, es la agregación de gotas, toma lugar cuando la energía cinética liberada durante las coaliciones lleva a las gotas a través de una barrera de fuerzas repulsivas y dentro de una región donde las fuerzas atractivas operan y causan que las gotas se unan unas con otras.
- 3) Coalescencia, lo cual significa que cuando dos gotas chocan, pierden su identidad y forman una sola gota de mayor tamaño. En una emulsión entre mayor sea el tamaño de partícula mayor es la tendencia a la coalescencia. De este modo, partículas finas generalmente proveen buena estabilidad [56,57].

En general es complicado distinguir entre coalescencia, floculación y agregación, ya que alguna o todas pueden ocurrir después de que la emulsión ha sido formada. Generalmente las emulsiones contienen agentes surfactantes para estabilizar las dos fases inmiscibles. Sin la presencia de agentes surfactantes las fases de una emulsión se separan inmediatamente [58].

1.7.2 Mezcladoras de rotor-estator

Generalmente, la disminución en gotas pequeñas no requiere de gran energía. Frecuentemente sacudir o simplemente agitación es suficiente; sin embargo, se han desarrollado dispositivos que son útiles cuando se tiene alguna dificultad al formar la emulsión. Algunas dificultades se pueden encontrar, por ejemplo, en el caso de necesitar emulsificar un líquido muy viscoso en otro con viscosidad mucho menor.

Las mezcladoras de rotor-estator de alta trasquilación (High Shear Mixer) son el medio adecuado para la formulación de emulsiones. Las mezcladoras de rotor-estator de alta trasquilación utilizada en la presente obtención de BD son ampliamente usadas en otras aplicaciones incluyendo entre ellas la fabricación de

alimentos, pinturas, cosméticos, farmacéuticos y productos para el hogar [59,60]. Estos dispositivos de rotor-estator aceleran los procesos físicos tales como mezclado, disolución, emulsificación y desaglomeración [61].

Todas las mezcladoras rotor/estator están compuestas de un rotor que gira a alta velocidad en torno a un estator fijo. En una unidad de "un solo paso", el rotor incluye un solo grupo de cuatro cuchillas. Cuando las cuchillas rotantes pasan cada una de las aberturas del estator, automáticamente pulverizan partículas y gotas, y expulsan el material a alta velocidad en la mezcla que los rodea, creando una intensa trasquilación hidráulica [46] (ver Figura 1.4).

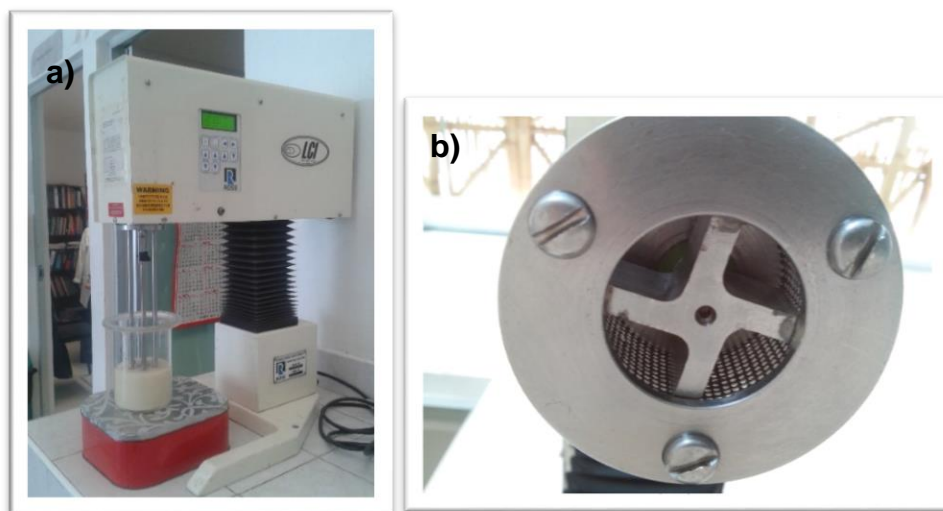


Figura 1. 4 a) Dispensador de alta trasquilación b) rotor.

1.7.3 La dispersión de alta trasquilación en la producción de biodiesel

El uso de mezcladoras de alta cizalladura en el desarrollo de nuevos procesos de transesterificación para la producción de biodiesel es escaso en la literatura. Algunos estudios representativos son descritos a continuación. Nouredini y col., (1998) desarrollaron un proceso continuo de planta piloto para la transesterificación de los triglicéridos a ésteres metílicos, de modo que el proceso estaba equipado con un mezclador inmóvil de alto cizallamiento. Se logró conversión de triglicéridos a ésteres metílicos mayor al 98%. Se utilizaron como reactivos aceite de soya refinado, metanol anhidro, hidróxido de sodio mientras que

las temperaturas antes y después del mezclador de alto cizallamiento superan los 70 °C con un tiempo total de residencia para la reacción de 6.67 min [62].

Un estudio cinético de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol fue descrito por McFarlane y col., (2010). La reacción se llevó a cabo en un reactor/separador utilizando un gradiente de temperatura de 45 a 80 °C y una presión de 2.6 bar, obteniendo una conversión de 90% en 2 min. Los autores afirmaron que la fuerza de alta cizalladura y mezcla turbulenta en el contactor logró reducir al mínimo el efecto de la difusión en la velocidad de reacción aparente, y por lo tanto se puede suponer que la tasa de transesterificación estaba limitada por la cinética de reacción [63].

Da Silva y col., (2011) informaron de la utilización de un reactor de múltiples etapas con ultra-cizallamiento para llevar a cabo la reacción de transesterificación entre aceite de soya y bioetanol logra una conversión de éster de 99.26%, con una relación molar alcohol:aceite de 6:1, una concentración de catalizador de 1.35% de NaOH, 78 °C y 12 min como temperatura y tiempo de reacción. Estos autores reconocen, que debido a la inmiscibilidad de los aceites vegetales o grasas con la solución de catalizador/alcohol, es esencial una mezcla vigorosa para crear un contacto suficiente entre las dos fases no miscibles, dado que en este trabajo la agitación se mantuvo constante a 7900 rpm [64].

Finalmente, Choedkiatsakul y col., (2015) llevaron a cabo la transesterificación del aceite de palma con metanol usando un mezclador de alto cizallamiento multi-rotor conectado a un reactor de microondas multimodal. La conversión total se consiguió en 5 minutos con un rendimiento de biodiesel del 99.8%. No se da ninguna información sobre la concentración de catalizador, temperatura de reacción, la presión y la velocidad de la mezcladora de cizallamiento. Vale la pena destacar que, aunque la mezcla de alta cizalladura podría simplificar la producción de biodiesel sustancialmente los autores reportan el uso de temperatura [65].

1.8 Bibliografía

- [1] Recuperado el 3 de mayo de 2017, disponible en <http://www.agenbur.com/es/contenido/index.asp?iddoc=409>
- [2] Larosa, R. (s.f.). *Proceso para la producción de biodiesel. Refinación de glicerina*. Recuperado el 19 de octubre de 2016, disponible en <http://www.biodiesel-uruguay.com/articulos/Biod-rev2.pdf>
- [3] Ballesteros, M. (2003). *Fuentes, cultivos y PAC. Producciones aspectos legislativos*. CIEMAT, España, 31.
- [4] Hilbert, J. (2007). *Selección de indicadores que permitan determinar cultivos óptimos para la producción de biodiesel en las eco-regiones Chaco-Pampeana de la República Argentina*. Instituto de Ingeniería Rural INTA, Argentina, 111.
- [5] Manzanares, P. (2007). *Biocarburantes. Marco europeo, aspectos legislativos. División de Energías Renovables*. Apuntes docentes Master Europeo en Energías Renovables. CIEMAT, España.
- [6] Demirbas, A. (2008). *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*. *Energ. Convers. Manage.*, 49:2106-2116.
- [7] Knothe, G., Krahl, J., Gerpen, J.V. (2005). *The biodiesel handbook*. Champaign, Illinois:AOCS Press.
- [8] UE. (2015). *Informe de biodiesel*. Recuperado el 15 de octubre de 2016), disponible en http://www.infinita.eu/download.php?file=Informe%20biodiesel%20UE_abril2015_AC_65.pdf
- [9] Çetinkaya, M., Karaosmanoglu, F. (2004). *Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil*. *Energ. Fuels.*, 18:1888-1895.
- [10] Gemma, V., Martínez, M., Aracil, J. (2006). *Comparative Study of Vegetable Oils for Biodiesel Production in Spain*. *Energ. Fuel.*, 20:394-398.
- [11] Sarma, A. K., Konwer, D., Bordoloi, P.K. (2005). *A Comprehensive Analysis of Fuel Properties of Biodiesel from Koroch Seed Oil*. *Energ. Fuel.*, 19:656-657.

- [12] Mangesh, G. K., Ajay K. D. (2006). *Waste Cooking Oils An Economical Source for Biodiesel: A Review*. Ind. Eng. Chem. Res., 45:2901-2913.
- [13] Ma, F., Hanna, M.A. (1999). *Biodiesel production: a review*. Bioresour. Technol., 70:1-15.
- [14] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H.J. (2001). *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils*. J. Biosci. Bioeng., 92(5):405-416.
- [15] Sanli, H., Canakci, M. (2008). *Effects of Different Alcohol & Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils*. Energ. Fuel., 22:2713-2719.
- [16] Rashid, U. & Anwar, F. (2008). *Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil*. Fuel., 87:265–273.
- [17] Rashid, U., Anwar, F., Moser, B. R., Ashraf, S. (2008). *Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil*. Energ. Fuel., 32:1202-1205.
- [18] Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Wolf, C. R., Silva, E. C., Lima, G. E. S., Silva, L.L, Serra, T. M., Cauduro, F., De Oliveira, L. G. (2006). *Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis*. Energ. Fuel., 20:2262-2265.
- [19] Zhou, H., Lu, H., Liang, B. (2006). *Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of Jatropha curcas L. Oil with Methanol*. J. Chem. Eng., 51:1130-1135.
- [20] Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E. H. (1986). *Transesterification kinetics of soybean oil*. J. Am. Oil Chem. Soc., 63(10):1375-1380.
- [21] Crespo, G. V., Martínez, R. M., Mira, A.J. (1998). *Ésteres metílicos como combustibles*. Tecno Ambiente., 85(10):9-12.
- [22] Aliseda, M.R. (2003). *Estudio de la transesterificación de aceite vegetal con metanol*. (Tesis de ing. químico). Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España.

- [23] Sánchez, G. F. (2005). *Cultivo de la soja en Castilla y León*. Recuperado el 10 de noviembre de 2016, disponible en http://www.itacyl.es/opencms_wf/opencms/system/modules/es.jcyl.ita.extranet/elements/galleries/galeria_downloads/publicacion_soja.pdf
- [24] Ollivares, C.P., Quesada, M. J. (2012). *Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel*. J. Supercrit. Fluid., 72:52-58.
- [25] Baughman, W. F., Jamieson, G. S. (1992). *The chemical composition of soybean oil*. J. Am. Chem. Soc., 44(12):2947-2952.
- [26] Morgenstern, M., Cline, J., Meyer, S., Cataldo, S. (2006). *Determination of the Kinetics of Biodiesel Production Using Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H NMR)*. Energ. Fuel., 20:1350-1353.
- [27] Pinnarat, T., Savage, P. E. (2008). *Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions*. Ind. Eng. Chem. Res., 47 (18): 6801-6808
- [28] Kilic, M., Barcu, U. B., Pütün, E., Eren, P. A. (2013). *Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design*. Fuel. Process. Technol., 111:105-110.
- [29] Srivastava, A., Prasad, R. (2000). *Triglycerides-based diesel fuels*. Renew. Sust. Energ. Rev., 4:111-133.
- [30] Kumar, A., Shukla, S.K., Tierkey, J.V. (2016). *A Review of Research and Policy on Using Different Biodiesel oils as Fuel for C.I. Engine*. Energ. Proced., 90:292-304.
- [31] Ballat, M., Ballat, H. (2010). *Progress in biodiesel processing*. Appl. Energ., 87:1815-1835.
- [32] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S., Chandrasekharan, M. (2004). *Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - A review*. Renew. Energ. 29(5):727-742.
- [33] Goering, C.E., Fry B. (1984). *Engine durability screening test of a diesel oil/soybean/alcohol microemulsion fuel*. J. Am. Oil. Chem. 61(10):1627.
- [34] Vyas, A. P., Verma, J. L., Subrahmanyam, N. (2000). *A review on FAME production processes*. Fuel., 89:1-9.

- [35] Wilson, W. S. H., Hoon, K. Ng. A., Suyin, G. B. (2016). *Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production*. Appl. Therm. Eng., 553-563.
- [36] García, A., Blasco, C. (2011). *Continuous method for producing biodiesel fuel*. U.S. Patent WO 2011070445 A2, Jun 16.
- [37] Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R. (2004). *Synthesis of biodiesel in supercritical fluids*. Fuel., 83:2029–2033.
- [38] Kusdiana, D., Saka, S. (2001). *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol*. International J. Fuel., 80:693-698.
- [39] Fjerbaek, L.E.A. (2009). *A Review of the Current State of Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification*. Biotechnol. Bioeng., 102(5):1298-1315.
- [40] Demirbas, A. (2008). *Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines*. Londres, Springer.
- [41] Harmsen, G.J. (2007). *Reactive distillation: the front-runner of industrial process intensification: a full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation*. Chem. Eng. and Process., 46:774–780.
- [42] He, B.B., Singh, A.P., Thompson, J.C. (2006). *A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production*. Transactions of the ASAE, 49:107–112.
- [43] Kiss, A.A., Bildea, C.S. (2011). *Integrated reactive absorption process for synthesis of fatty esters*. Bioresour. Technol., 102:490–498.
- [44] Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, LM., Rosales. R., Ramírez, E., Apreza-Sies, A., PalaRosas, I., et al. (2011). *Commercial hydrated lime as a cost-effective solid base for the transesterification of wasted soybean oil with methanol for biodiesel production*. Energ. Fuel., 25:3275–3282.
- [45] Viriya-empikul, N., Krasae, P., Nualpaeng, W., Yoosuk, B., Faungnawakij, K. (2012). *Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes*. Fuel., 92:239-244.

- [46] Zabeti, M., Wan-Daud, W. M. A., Kheireddine-Aroua, M. (2009). *Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review*. *Fuel. Process. Technol.*, 90:770–777.
- [47] Silva, C., Weschenfelder, T.A., Rovani, S., Corazza, F.C., Corazza, M.L., Dariva, C., Oliveira, J.V. (2007). *Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(16):5304-5309.
- [48] Wahlen, B., Barney, B., Seefeldt, L. (2008). *Synthesis of Biodiesel from Mixed Feedstocks and Longer Chain Alcohols Using an Acid-Catalyzed Method*. *Energ. Fuel.*, 22(6):4223-4228.
- [49] Bouaid, A., Martínez, M., Aracil, J. (2007). *A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design*. *Chem. Eng. J.*, 134:93-99.
- [50] Meher, L.C., Vidya, S.S., Naik, S.N. (2007). *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel*. *Bioresour. Technol.*, 97:1392–1397.
- [51] Darnoko, D., Cheryan, M. (2000). *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. *JAOCS.*, 77:1263–1266.
- [52] Mixers.(s.f.). Recuperado el 21 de septiembre de 2016, disponible en http://www.mixers.com/pdf/high_shear_spanish.pdf
- [53] Ikausa.(s.f.). Recuperado el 3 de septiembre de 2016, disponible en <http://www.ikausa.com/industry/chemical/high-shear-mixer-solutions-for-biodiesel/>
- [54] Janssen, M. (19 de Mayo de 2010). *Mechanical High-Shear Dispersion*. *Biodiesel Magazine*. Recuperado el 13 de septiembre de 2016, disponible en <http://www.biodieselmagazine.com/articles/4207/mechanical-high-shear-dispersion>
- [55] Murray, B.S., Dickinson, E., Wang, Y. (2009). *Bubble stability in the presence of oil-in-water emulsion droplets: influence of surface shear versus dilatational rheology*. *Food Hydrocolloid.*, 23(4):1198-1208.

- [56] Schukin, E. D., Pertsov, A. V., Améline, E. A., Steinberg, K. (1998). *Química Coloidal*, Editorial Mir.
- [57] Williams, R., Shaw, J. D., Biggs, Simon. (2007). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth-Heinemann.
- [58] Wedlock, D.J. (1994). *Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation*. Butterworth-Heinemann, Colloid and surface engineering series.
- [59] Recuperado el 27 de mayo de 2017, disponible en <http://www.hockmeyer.com/es/products/dispersers-agitators/rotor-estator-detail.html>
- [60] Rodgers, T.L., Cooke, M. (2012). *Rotor–stator devices: The role of shear and the stator*. Chem Eng R and D., 90:323–327.
- [61] Recuperado el 2 de junio de 2017, disponible en <https://www.hielscher.com/es/ultrasonic-homogenizers-for-liquid-processing-3.htm>
- [62] Nouredini, H., Harkey, D., Medikonduru, V. (1998). *A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids*, J. Am. Oil Chem. Soc., 75(12):1776-1782.
- [63] McFarlane, J., Tsouris, C., Birdwell, J.F.J., Schuh, D.L., Jennings, H.L., Palmer, Biotrago, A.M., Terpstra, S.M. (2010). *Production of biodiesel at the kinetic limit in a centrifugal reactor/Separator*. Ind. Eng. Chem. Res., 49:3160-3169.
- [64] Da Silva, N.L., Garnica, J.A.G., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R. (2011). *Use of experimental design to investigate biodiesel production by multiple-stage Ultra-Shear reactor*. Bioresour. Technol., 102:2672-2677.
- [65] Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., Assabumrungrat, S., Tabasso, S., Cravotto, G. (2015). *Integrated flow reactor that combines high-shear mixing and microwave irradiation for biodiesel production*. Biomass. Bioenerg., 77:186-191.

Capítulo II. Metodología

El presente capítulo describe la experimentación realizada en esta investigación. En la Figura 2.1 se muestra la metodología empleada; la cual incluyó en primera instancia, la adquisición, purificación y caracterización de la materia prima. Posteriormente, se crearon mezclas de alcohol aceite y se dispersaron para llevar a cabo la reacción de transesterificación entre el aceite de soya y metanol. En seguida, se realizó la separación de los productos, glicerina y biodiesel, a éste se le determinaron propiedades tales como viscosidad, densidad, contenido de jabones y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H). Finalmente, se realizó la obtención y análisis de resultados. Todas las pruebas se realizaron en el laboratorio de Biocombustibles de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Puebla y el análisis de RMN ^1H se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Facultad de Ciencias Químicas.

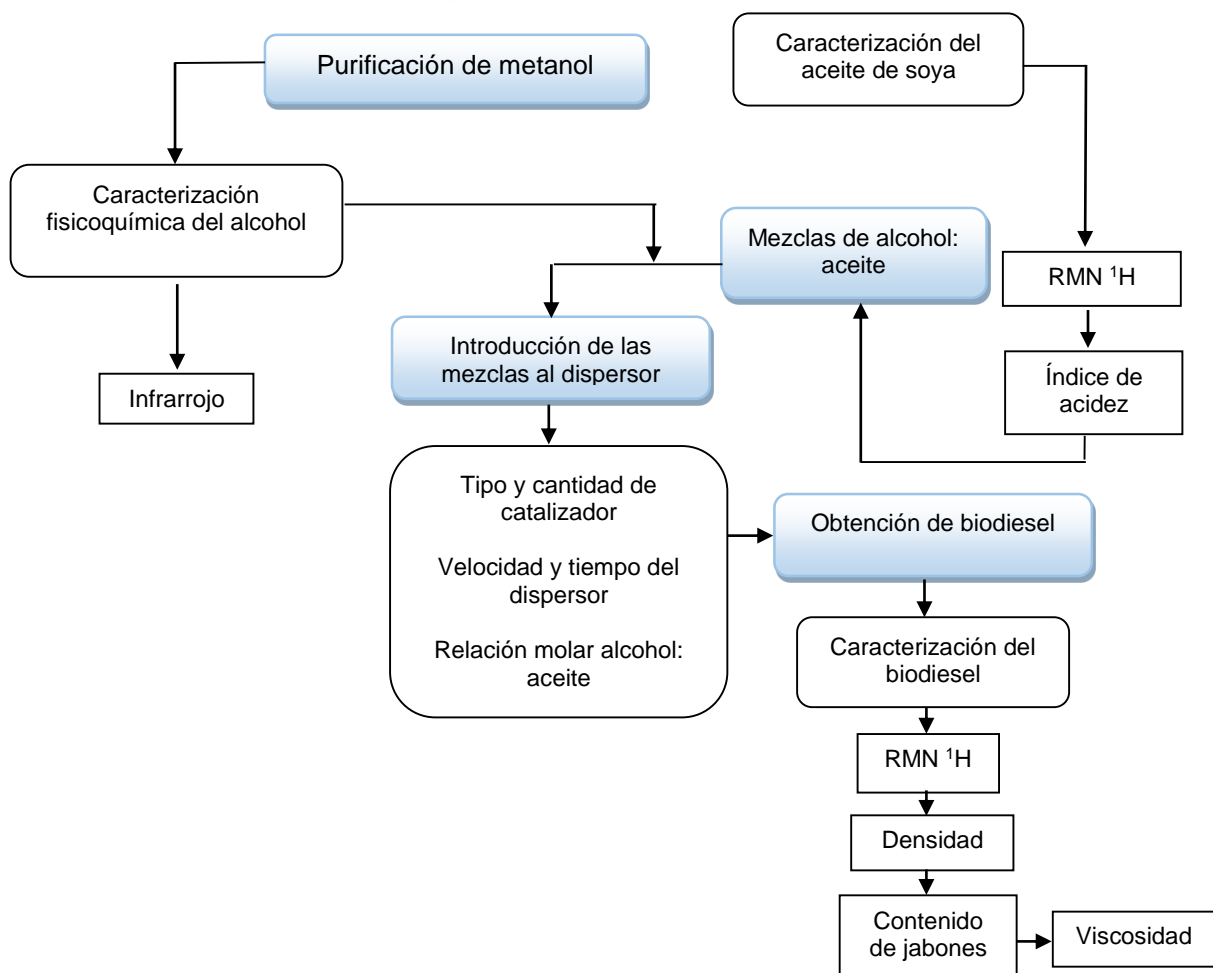


Figura 2.1 Diagrama de la metodología.

2.1 Materiales y equipos

Se utilizó metanol grado técnico marca Meyer (pureza de 99.8%). El aceite de soya fue adquirido de Aceites y Proteínas El Calvario, San Pablo Tepetzingo, Tehuacán Puebla, México. Asimismo, los otros aceites vegetales (oliva, canola, girasol, maíz y ricino) fueron obtenidos de proveedores locales tal como se muestra en la Tabla 2.1, éstos se utilizaron sin purificación adicional. El hidróxido de sodio de grado analítico (pureza de 99.2%) se adquirió de Golden Bell Reactivos, la cinta metálica de magnesio fue marca Meyer y el yodo resublimado (pureza de 99.8%) de la marca Química Mercurio.

Tabla 2.1 Proveedores de aceites vegetales.

Tipo de aceite	Marca	Elaborado por
Oliva	Great Value	Grupo Nueva Wal-Mart de México S. de R.L. de C.V.
Girasol	Tsäni	Fábrica de jabón La Corona S.A. de C.V.
Canola	Canoil	Aceites, grasas y derivados S.A de C.V.
Ricino	-----	Laboratorio de Biocombustibles
Soya	La imperial	Aceites y proteínas El Calvario S.A. de C.V.
Maíz	Patrona	Industrial Patrona S.A de C.V.

Los materiales que se emplearon para las reacciones de transesterificación fueron los siguientes: matraz de bola de 250 mL de boca esmerilada, cabeza de destilación de boca esmerilada con entrada 24/40, refrigerantes tipo Liebig y Graham, vaso de precipitado esmerilado de 1 L, vaso de precipitado de 100 mL, probeta graduada de 100 mL, agitador magnético, tubos de ensaye de 10 mL, embudos de separación de 500 mL y pipetas Pasteur. Los equipos que se utilizaron: mantilla de calentamiento/agitación marca Eseve modelo 302-4, parrilla de calentamiento marca Thermo Scientific modelo SP131325; para controlar la temperatura de calentamiento y enfriamiento para la purificación del metanol se

utilizaron los recirculadores marca Eseve, modelos FC-10 y ECO-10; una centrifugadora marca Electroquim y un dispersor de alta trasquilación marca Ross modelo HSM-100 LCI el cual se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2 Dispersor de alta trasquilación.

Es importante mencionar que para realizar los experimentos se debe cuidar que los reactivos se encuentren puros y libres de humedad, ya que esta última inhibe la reacción de transesterificación formando jabones por saponificación [1], por lo que se procedió a purificar el metanol utilizando la técnica de Perrin [2], la cual se describe a continuación:

En un matraz de bola se depositaron 250 mL de metanol y se agregó 0.3 g de cinta magnesio en trozos de 0.5 cm y 0.07 g de yodo. Posteriormente, la mezcla se colocó en un sistema aislado provisto con agitación constante y temperatura de reflujo como el que se muestra en la Figura 2.3. Debido a la presencia de humedad, el yodo, funciona como indicador y torna al metanol de color naranja; después de aproximadamente 30 ó 40 minutos se observó un cambio de coloración en la mezcla desde un color amarillo hasta la pérdida total de color (Figura 2.4). Finalmente, el metanol seco fue recuperado de la cabeza de destilación y se almacenó bajo atmósfera de nitrógeno.



Figura 2.3 Sistema de destilación para la purificación del metanol.

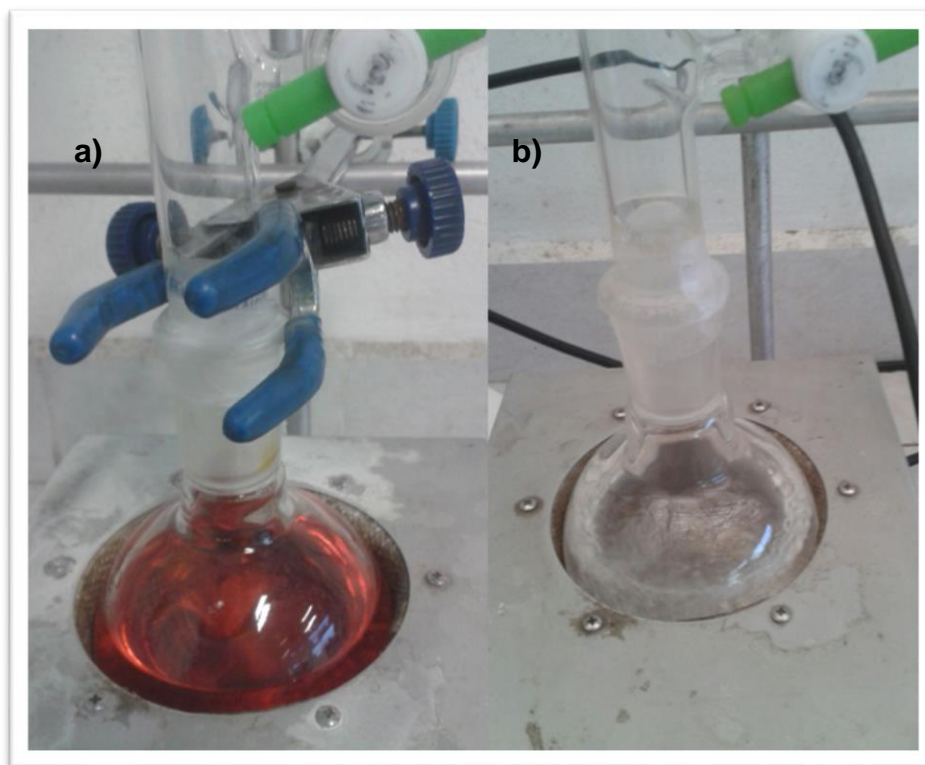


Figura 2.4 Cambio de coloración del metanol durante la purificación a) antes b) después.

2.2. Caracterización de la materia prima

2.2.1 Aceite de soya

El aceite de soya fue adquirido y utilizado sin purificación adicional. La caracterización del aceite se realizó por medio de la técnica espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H) y se le determinó la cantidad de ácidos grasos libres mediante la norma NMX-F-101-1987, [3].

2.2.2 Metanol

El metanol purificado fue caracterizado por Espectroscopia de Infrarrojo (IR), utilizando un espectroscopio marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One, no. de serie 74070, con un rango de número de onda de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, temperatura de operación de $25\text{ }^\circ\text{C}$, los datos obtenidos fueron recuperados a través del software Spectrum versión 10.

2.3 Reacciones de transesterificación

Las reacciones de transesterificación se llevaron a cabo de la siguiente manera: se preparó una disolución de NaOH y metanol, agregando 100 mL de alcohol y cantidades variadas de NaOH en un vaso de precipitado de 150 mL. Esta mezcla se mantuvo en agitación constante en una parrilla eléctrica hasta que el catalizador quedó disuelto en el alcohol (Figura 2.5).

Una vez realizado esto, en un vaso de precipitado de 1 L se adicionó 400 mL aceite de soya y se agregó la mezcla homogénea preparada anteriormente; en la Figura 2.6 puede observarse la inmiscibilidad entre el aceite de soya y el metanol. La mezcla de las fases inmiscibles se homogeneizó en un dispersor de alta trasquilación a 4000 rpm y luego de un tiempo de dispersión de 60 segundos se obtuvo una mezcla final como se muestra en la Figura 2.7. Finalizada la dispersión, fue necesario separar el biodiesel obtenido de la glicerina, un subproducto de la transesterificación. Para ello se utilizaron dos métodos; centrifugación y gravedad, los cuales se explican más adelante.



Figura 2.5 Catalizador disuelto en metanol.

Por último, una muestra de 10 mL se centrifugó a 7000 rpm durante 60 segundos y la mezcla restante se colocó en un embudo de separación de 500 mL para decantar los productos obtenidos por centrifugación y gravedad respectivamente. Una vez transcurrido el tiempo de decantación (2 horas), se tomó una muestra del biodiesel obtenido y se colocó en un vial, el cual se sumergió en hielo para detener la reacción, para finalmente analizar por medio de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H).



Figura 2.6 Fases inmiscibles entre el aceite de soja y metanol.

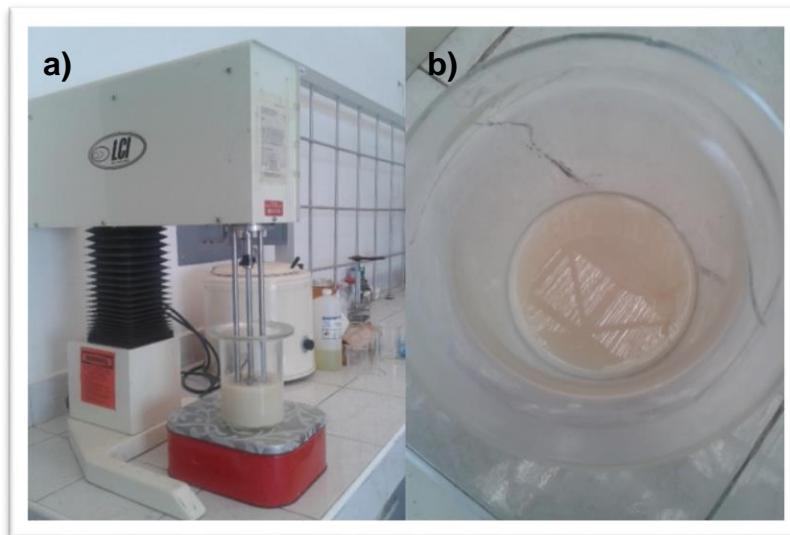


Figura 2.7 Mezcla de los productos obtenidos en la reacción de transesterificación a) durante y b) después de la dispersión de alta trasquilación.

2.4 Separación de los productos

2.4.1 Centrifugación

Se llevó a cabo la determinación del tiempo de centrifugación en el cual se lograba la separación total de la glicerina en el biodiesel; para ello se hicieron pruebas de centrifugación colocando tubos con 10 mL de la mezcla final a diferentes tiempos (1, 2, 3, 4 y 5 minutos) como se muestra en la Figura 2.8, lo cual sirvió como referencia para determinar el tiempo óptimo en centrífuga.

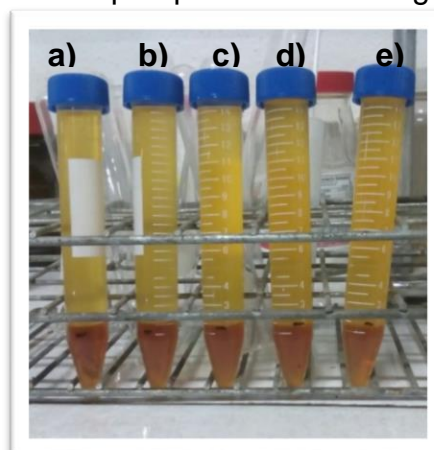


Figura 2.8 Tiempo de separación de biodiesel y glicerina por centrifugación a) 1 min, b) 2 min, c) 3 min, d) 4 min y e) 5 min.

2.4.2 Gravedad

Otro método de separación utilizado fue la gravedad, donde la mezcla de biodiesel-glicerina se colocó en un embudo, y se monitoreo la decantación de la glicerina a través de 5 horas hasta que no hubo cambio de volumen como se muestra en la Figura 2.9, esto con el fin de determinar el tiempo óptimo de separación en el embudo.

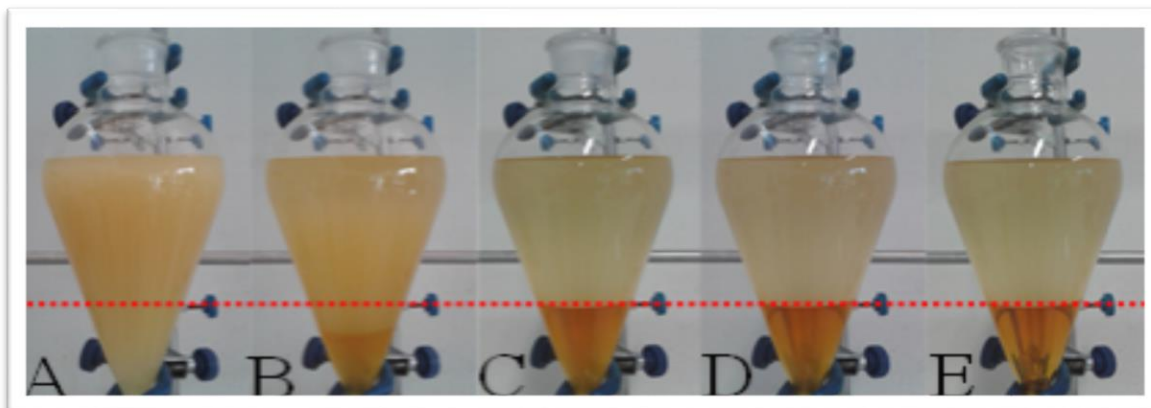


Figura 2.9 Tiempo de separación de biodiesel y glicerina por gravedad A) Inicio, B) 1 h, C) 2 h, D) 4 h y E) 5 h.

2.5 Evaluación de las variables de estudio en la reacción de transesterificación

Para evaluar el efecto de los parámetros establecidos, la reacción se llevó a cabo inicialmente en una proporción molar de 6:1, 4000 rpm y manteniendo un tiempo de dispersión de 1 minuto, a temperatura y presión atmosférica. De los resultados obtenidos, se tomó el parámetro con el cuál se apreció la mayor conversión para realizar la siguiente serie en el nivel de la experimentación. Posteriormente, se realizaron pruebas por duplicado del procedimiento explicado en la sección 2.3. En orden de realización, se evaluaron los siguientes efectos:

- 1) *Cantidad de catalizador.* En 0.35, 0.50, 0.60, 0.75 y 1% en peso de los reactantes.
- 2) *Velocidad de dispersión.* Velocidades desde 1000, 2000, 3000 y 4000 rpm.
- 3) *Tiempo de dispersión.* Se varió en tiempos desde 10, 25, 40 y 60 s.
- 4) *Relación alcohol: aceite.* Se examinaron las siguientes relaciones molares 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 6:1.

- 5) *Tipo de catalizador.* Se evaluó NaOH, KOH como catalizadores básicos y por el lado de los catalizadores ácidos H₂SO₄ y HCl.
- 6) *Tipos de aceites.* Aceites vegetales de soya, canola, girasol, ricino, oliva y maíz.

2.6 Técnicas de caracterización

Al concluir el tiempo de reacción, la mezcla de productos fue separada para determinar las características fisicoquímicas del biodiesel tales como densidad, viscosidad, contenido de jabones, espectroscopia de RMN ¹H y a su vez el índice de acidez del aceite de soya. Estas variables de calidad fueron comparadas de acuerdo a la norma EN 14214 [4].

2.6.1 Densidad

Se realizaron pruebas por triplicado de la densidad, para esto se pesó una probeta de 10 mL en una báscula marca Denver Instrument modelo TP-214 y se taró para ser llenada de aceite de soya ó del biodiesel obtenido durante las pruebas. Se registró la masa de la probeta llena y se calculó la densidad mediante un volumen conocido utilizando la siguiente fórmula:

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

Donde:

ρ = densidad en (g/mL)

m= masa en (g)

v= volumen en (mL)

2.6.2 Viscosidad

Se tomó una muestra de 40 mL y fue llevada al viscosímetro rotativo: RheolabQC marca Anton Paar, para su análisis las condiciones de operación utilizadas fueron: 25°C, geometría de cilindros concéntricos DG # 42, flujo newtoniano y una velocidad de calentamiento constante de 8 K/min.

2.6.3 Contenido de jabones

El contenido de jabones fue determinado de la siguiente manera: se midieron 100 mL de alcohol isopropílico (pureza de 99%) en un vaso de precipitados y se mantuvo la mezcla en una parrilla de agitación. Después, se agregaron 12 mL de biodiesel y se midió el pH de la solución con un potenciómetro marca Denver Instrument modelo UP-25 previamente calibrado con una solución buffer de pH 4. Se preparó una solución 0.1 N de HCl y se colocó en una bureta agregando cantidades de HCl a la mezcla anterior hasta que el potenciómetro marcó un pH de 3.78. Se registró la cantidad del volumen gastado de HCl y se calculó el contenido de jabón mediante la siguiente fórmula:

$$ppm = \text{cantidad de HCl utilizado} \times 304$$

Donde la cantidad de HCl requerido para neutralizar se multiplica por el factor 304 que es el NaOH reaccionado en el biodiesel [5].

2.6.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear ^1H se obtuvieron en un equipo Varian Mercury de 300 MHz. Se utilizó cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente y se empleó como referencia interna el TMS (tetrametilsilano), la señal característica del cloroformo residual en 7.26 ppm del disolvente residual. Los desplazamientos químicos se expresaron en ppm (δ). Se utilizó el programa MestReNova para el procesamiento y análisis de datos y para cuantificar la conversión se utilizó la fórmula de Knothe. Para ello, se midió el área bajo la curva de las señales características de la materia prima (aceite de soya) y el biodiesel (métil ésteres) en los espectros de RMN ^1H mediante la fórmula:

$$C_{ME} = 100 \times \frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{TAG}}$$

Donde:

C_{ME} = Porcentaje de conversión del aceite a biodiesel (métil ésteres)

I_{ME} = integral de la señal del métil ésteres

I_{TAG} = integral de la señal de los triglicéridos.

El factor 5 resulta de la integración de cinco protones que corresponden a los protones glicéridos del triglicérido en un desplazamiento químico de 4.22 ppm y un factor 9 corresponde a la integración de tres de los grupos metil de la mezcla de las tres moléculas de metil ésteres con un desplazamiento químico de 3.7 ppm [6].

2.6.5 Índice de acidez

El índice de acidez es la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres en 1.0 g de aceite o grasa [3].

Para determinar el índice de acidez se pesaron 1 g de aceite de soya y se colocó en un matraz Erlenmeyer. Posteriormente se agregaron 5 mL de alcohol etílico y 5 mL de éter etílico, la solución fue agitada y se añadió 1 mL de fenolftaleína; la mezcla resultante se tituló con una solución de KOH 0.1 N hasta el punto de vire. Por último, se registraron los datos y el resultado se expresó en miligramos de hidróxido de potasio de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{índice de acidez} = \frac{56.1 \times N \times V}{P}$$

Donde:

56.1= equivalente químico de la potasa.

N= normalidad de la solución de KOH.

V= volumen de KOH gastado en la titulación en (mL)

P= masa de la muestra en (g)

2.7 Determinación del gasto energético

Se comparó el consumo de energía del dispersor de alta trasquilación (HSM) con una mantilla de calentamiento tradicional para verificar la viabilidad económica del método. Para ello, se utilizó aceite vegetal de soya marca La Imperial, vaso de precipitados de 600 mL, matraz de bola de 250 mL, termómetro, agitador magnético, cronómetro, multímetro marca BK Precision modelo 2704C trifásico, cables de conexión eléctricos denominados como caimanes y bananas, el dispersor marca

ROSS modelo HSM-100LCI y la mantilla de agitación/calentamiento marca Eseve modelo 302-4.

2.7.1 Dispersor (HSM)

Se agregó 500 mL del aceite vegetal en un vaso de precipitados y se introdujo en el HSM, en seguida se conectó el multímetro a este sistema y se encendió el dispersor; posteriormente, éste se configuró a 4000 rpm y se ajustó el rotor al vaso de precipitados que contenía el aceite de soya. Se preparó el cronómetro y se inició la dispersión durante un minuto. Terminado este tiempo, se apagó el HSM y registraron los valores de voltaje e intensidad que indicó el multímetro. Finalmente, para calcular la potencia se utilizó la siguiente fórmula:

$$P = V \times I$$

Donde:

P = potencia en (kWmin)

V = voltaje en (V)

I = intensidad en (A)

Las unidades de la potencia (kWmin) fueron convertidas a kWh, y éste valor fue multiplicado por las tarifas generales de baja tensión; esto se realizó tomando como referencia el costo del kWh para el mes de septiembre de 2016, cuyo valor fue de \$3.066 kWh [7]. Finalmente, el dato obtenido en kWh del costo en (\$) fue convertido en unidades de energía y se reportó en kJ/dm³.

2.7.2 Mantilla de agitación/calentamiento

Para este sistema, se realizó el consumo energético mediante dos etapas. En la primera etapa, se agregó 200 mL de aceite vegetal de soya en un matraz de bola con agitador magnético y conectó el multímetro BK Precision. En seguida, se encendió la mantilla a la máxima capacidad de revoluciones por minuto, y mediante un termómetro se monitoreó el sistema hasta que este alcanzó una temperatura de 60 °C (aproximadamente 25 minutos). Alcanzada la temperatura, se registró el dato obtenido y se calculó la potencia aplicando la fórmula citada anteriormente. Posteriormente, en la segunda etapa, el sistema se monitoreó durante una hora y

registró el valor arrojado; para obtener el gasto total, se sumó la potencia de la primera etapa más la segunda, esto para cuantificar el consumo que generó el motor de la mantilla y la operación del motor más la energía que generó el calentamiento.

Finalmente, se realizaron las conversiones correspondientes, como se menciona en el apartado del HSM del costo del kWh, y se llevó a cabo la comparación de los dos sistemas con lo reportado en la literatura [8].

2.9 Bibliografía

- [1] Ma, F., Hanna, M.A. (1999). *Biodiesel production: a review*. Bioresour. Technol., 70:1-15.
- [2] Armaregon, W.L.F., Perrin, D.D. (1996). *Purification of laboratory chemicals*. Butterworth Heinemann, 6.
- [3] Alimentos. Aceites y grasas vegetales. (1987). *Determinación de índice de acidez*. Diario Oficial de la Federación, 23 de marzo de 1987., Norma Mexicana NMX-F-101-1987.
- [4] Biodiesel Testing to Industry Standards. (2003). *European Committee for Standardization, Norma Europea EN 14214*.
- [5] Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock B100 for middle distillate fuels. (2007). *Norma ASTM D 6751*.
- [6] Knothe, G. (2000). *Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy*. J.Am. Oil Chem. Soc., 77:489-493.
- [7] Recuperado el 20 de septiembre de 2016, disponible en http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/Tarifas_industria.asp?Tarifa=CMABT&Anio=2016
- [8] Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., Assabumrungrat, S., Tabasso, S., Cravotto, G. (2015). *Integrated flow reactor that combines high-shear mixing and microwave irradiation for biodiesel production*. Biomass. Bioenerg., 77:186-191.

Capítulo III. Resultados y discusión

En este capítulo se detallan los resultados de las pruebas realizadas en la caracterización de la materia prima. De igual modo se presentan los resultados para los efectos estudiados en las reacciones de transesterificación entre el aceite de soya y el metanol, la caracterización fisicoquímica del biodiesel obtenido a partir de este aceite vegetal y finalmente, el análisis de Resonancia Magnética Nuclear Protón ^1H .

Originalmente para cumplir con los objetivos particulares, se propuso evaluar el tipo y cantidad de catalizador, la velocidad y el tiempo de dispersión, así como también la relación molar metanol: aceite de soya; sin embargo, con el fin de validar el método de obtención de biodiesel desarrollado, se evaluaron las mejores condiciones obtenidas en el aceite de soya a otros tipos de aceites vegetales tales como maíz, oliva, girasol, canola y ricino. A su vez, se realizó el estudio del consumo energético, así como también una propuesta en el mecanismo o vía reacción que sigue esta nueva forma de producción de biodiesel a presión atmosférica y temperatura ambiente.

3.1 Caracterización de los aceites vegetales

3.1.1 Resonancia Magnética Nuclear de Protón ^1H

La caracterización de los aceites vegetales es de gran importancia, debido a que la producción de biodiesel está directamente relacionada con sus propiedades. Ésta se divide en métodos fisicoquímicos y espectroscópicos: en la primera clasificación se encuentra el pH, densidad, índice de acidez, viscosidad, y en las técnicas espectroscópicas se encuentran aquellas como el infrarrojo, la resonancia magnética nuclear, de masas, de absorción atómica, etc. Sin embargo, en este trabajo de investigación se eligió la RMN ^1H para caracterizar el aceite vegetal, por que proporciona información concerniente acerca de ácidos grasos, insaturaciones, así como cuantificar el porcentaje de triglicéridos, tanto de materia prima y los productos resultantes (biodiesel).

En la Figura 3.1 se presenta el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protón de todos los aceites vegetales empleados en este trabajo: **A** Soya, **B** Maíz, **C** Oliva, **D** Girasol, **E** Canola y **F** ricino. Las asignaciones de RMN ^1H y sus

protones de desdoblamiento se presentan en la Tabla 3.1 para los aceites A, B, C, D y E; mientras que en la Tabla 3.2 para el aceite F. Todos los aceites tienen un patrón de desdoblamiento para el glicérido que sigue un patrón ABX debido al desplazamiento químico asimétrico de protones del grupo metileno a 4.22 ppm (4H), los valores de las constantes de acoplamiento son: $J_{ab}= 12\text{Hz}$, $J_{ax}= 6\text{Hz}$ y $J_{bx}= 4\text{Hz}$ para un sistema representado por $\text{RCO}_2\text{-CH}_a\text{H}_b\text{CH}_x(\text{CO}_2\text{R})\text{CH}_a\text{H}_b\text{CO}_2\text{R}$. La desigualdad del hidrógeno a y b es que ambos están en lados opuestos del plano y se extiende a lo largo del enlace con el metileno y el metino, en este sistema el grupo tiene O_2CR y los protones están en el mismo lado del plano, mientras que H_b y los protones H_x están fuera del plano [1,2]. Como puede observarse en el espectro de RMN ^1H , los desplazamientos químicos de las señales son similares debido a la composición química de los aceites. No obstante, el aceite de oliva presenta una diferencia debido al porcentaje mínimo de la composición del ácido oléico [3].

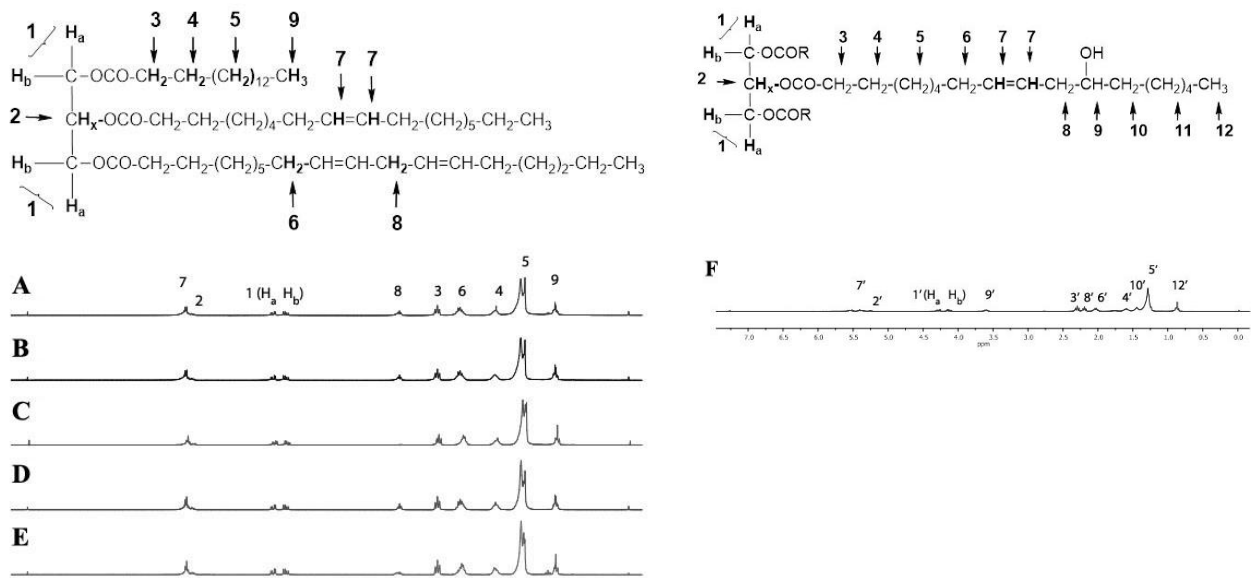


Figura 3.1 Espectro de RMN ^1H de los aceites empleados A Soya, B Maíz, C oliva, D girasol, E canola y F ricino.

Tabla 3.1 Asignaciones de RMN ¹H y protones de división de los aceites A, B, C, D y E.

Asignaciones	δ (ppm)	Señal	Integración	Grupo
9	0.89	Multiplete	9 H	-CH ₃
5	1.27	Multiplete	51H	-(CH ₂) ₅ -
4	1.61	Multiplete	6 H	-(CH ₂) ₄ -CH ₂ -CH ₂ -
6	2.03	Multiplete	10 H	-CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₄ -
3	2.31	Triplete	6H	-CH ₂ -COO-
8	2.76	Triplete	4H	-CH ₂ -CH=CH
1	4.22	Dobles de dobles	4H	RCO-O-CH ₂ -CH-CH ₂ RCO- O-
2	5.26	Multiplete	1H	RCO-O-CH ₂ -CH-CH ₂ RCO
7	5.34	Multiplete	8H	-CH=CH-

Tabla 3.2 Asignaciones de RMN ¹H y protones de división del aceite F.

Asignaciones	δ (ppm)	Señal	Integración	Grupo
12'	0.88	Triplete	9H	-CH ₃
5',11'	1.30	Multiplete	48H	-(CH ₂) ₄ -
10'	1.46	Multiplete	6H	-(CH ₂) ₄ -CH ₂
4'	1.60	Multiplete	6H	-CH ₂ -CH ₂ -
6'	2.05	Multiplete	6H	-CH ₂ -CH=CH-
8'	2.20	Triplete	6H	-CH ₂ -
3'	2.31	Triplete	6H	-CH ₂ -COO-
9'	3.61	Multiplete	3H	-CH ₂ -
1'	4.22	Doble de dobles	4H	2 -CH ₂ -
2'	5.26	Multiplete	1H	-CH-
7'	5.39	Multiplete	3H	-CH=CH-
7'	5.55	Multiplete	3H	-CH=CH-

Finalmente, en la Tabla 3.3 se muestran los resultados de densidad, porcentaje de ácidos grasos libres de los aceites utilizados y el índice de acidez que representa los mg de KOH utilizados en la titulación por cada gramo de aceite. El agua y el contenido de ácidos grasos libres son factores importantes en los métodos de producción de biodiesel catalizados por ácidos y álcalis [4]. Los aceites crudos comerciales y las grasas siempre contienen porcentaje de ácidos grasos libres [5]. La grasa libre de los ácidos y el agua producen efectos negativos en los aceites convencionales para la reacción de transesterificación, ya que la presencia de ácidos de grasa libre y/o agua causan formación de jabón, consume catalizador y reduce la efectividad del catalizador incluso reduce la recuperación de ésteres de ácidos grasos y disminuye la calidad del producto, todo lo cual da como resultado una baja conversión [6].

Tabla 3.3 Densidad y contenido de AGL de los aceites utilizados.

Aceite	Densidad (g/mL)	Índice de acidez (mg KOH/g de aceite)	%AGL
Oliva	0.95	1.68	0.85
Girasol	0.87	0.73	0.37
Canola	0.91	0.79	0.39
Ricino	0.96	8.30	4.17
Soya	0.95	0.73	0.37
Maíz	0.91	1.01	0.51

De acuerdo con lo anterior, el porcentaje de ácidos grasos libres debe ser menor a 1% en peso, ya que de lo contrario se produciría la reacción secundaria de saponificación. En efecto, la grasa libre reaccionaría con el catalizador alcalino generando dificultades en la separación y purificación del biodiesel. De esta forma, se puede notar que los aceites con mayor índice de acidez reportaron menores conversiones. Ejemplo de ello fue el aceite de ricino, pues el valor obtenido (4.17% AGL) es tres veces mayor el valor permitido dentro de parámetros, en el caso del aceite de soya, así como de los aceites tales como girasol, canola, maíz y oliva se

obtuvieron valores dentro del estándar (0.37-0.85% AGL) afectando directamente la conversión obtenida y concordando con lo reportado en la literatura [7-9].

3.2 Caracterización del metanol

El alcohol es uno de los principales insumos para la producción de biodiesel. Los alcoholes que más se utilizan para la producción de éste, son el metanol y el etanol, aunque se pueden utilizar otros como el propanol, isopropanol, butanol, etc., estos son mucho más sensibles a la contaminación con el agua, la cual inhibe la reacción. Así, el garantizar la eliminación de la humedad es un punto clave para la reacción de transesterificación. Debido a esto, el metanol fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo (IR) con el fin, por un lado, de identificar las bandas de tensión más importantes y por el otro asegurar no tener presencia de agua. En la Figura 3.2 se observa el espectro de IR del metanol, purificado mediante el método de Perrin [10], donde se aprecia principalmente dos bandas de tensión:

- a) Tensión OH: Banda ancha comprendida desde 3500 a 3200 cm^{-1} , tipo de vibración de alargamiento [11].
- b) Tensión C-O: Banda comprendida entre 1250-1000 cm^{-1} , tipo de vibración: balanceo [12].

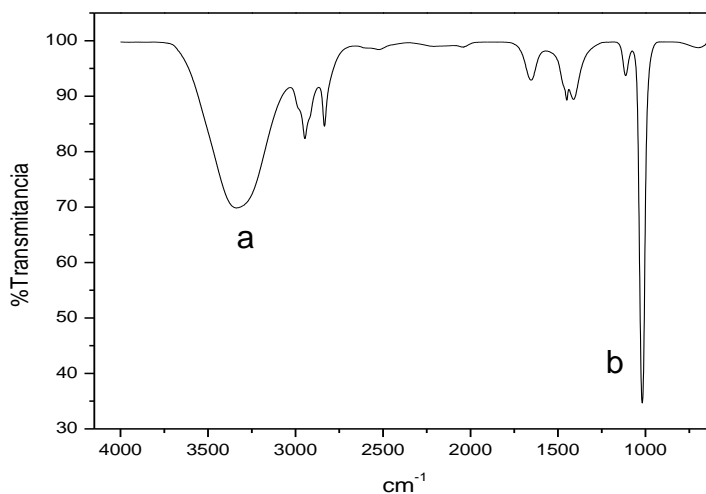


Figura 3.2 Espectro de infrarrojo del metanol.

3.3 Reacciones de transesterificación

En el siguiente apartado, se discutirá detalladamente la influencia de cada uno de los parámetros propuestos de la reacción de transesterificación entre el aceite de soya y metanol utilizando hidróxido de sodio como catalizador.

Todos los resultados se llevaron a cabo por duplicado; inicialmente se investigó el efecto de la cantidad de catalizador a 4000 rpm para evaluar el efecto de la sedimentación de la glicerina mediante centrifugación y decantación por gravedad. Se demostró que la separación de los productos decantados por gravedad alcanzó conversiones del 100%, y que la separación del biodiesel a través del tiempo se logra en 2 horas. El proceso de la centrifugación del biodiesel/glicerina fue más rápido, empero, se obtuvieron conversiones por debajo del 100%. Por todo lo anterior, los resultados aquí presentados se realizaron en un proceso utilizando la gravedad en dos horas de decantación de los productos.

3.3.1 Efecto de la cantidad de catalizador

Se estudió el efecto de la cantidad de catalizador a fin de encontrar el punto donde la conversión cumpliera la normatividad y a su vez utilizar la menor cantidad posible, por efectos de proponer un método económicamente viable. En la Figura 3.3, se presentan los resultados obtenidos a 1 min de dispersión y 4000 rpm variando la cantidad de catalizador desde 0.35 a 1% w/w. Como puede notarse la conversión se incrementó al aumentar la cantidad de catalizador desde el 87% hasta alcanzar 100% de conversión en la muestra de 1% w/w de catalizador. Siendo las conversiones alcanzadas de 87.3, 96.3, 97.7, 99.1 y 100%, para las cantidades de 0.35, 0.5, 0.6, 0.75 y 1% de catalizador, respectivamente.

De acuerdo a la literatura, las conversiones superiores al 80% que se logran bajo agitación normal, emplean 0.8-1.5% en peso de catalizador y además requieren de 30-60 min de tiempo de reacción [7,13]. Se ha reportado que la cantidad de catalizador más utilizada para la producción de BD es de 1% de concentración; sin embargo, en este estudio se mejoró tal parámetro empleando 0.60% w/w de catalizador con una conversión de 97.7% de metil ésteres.

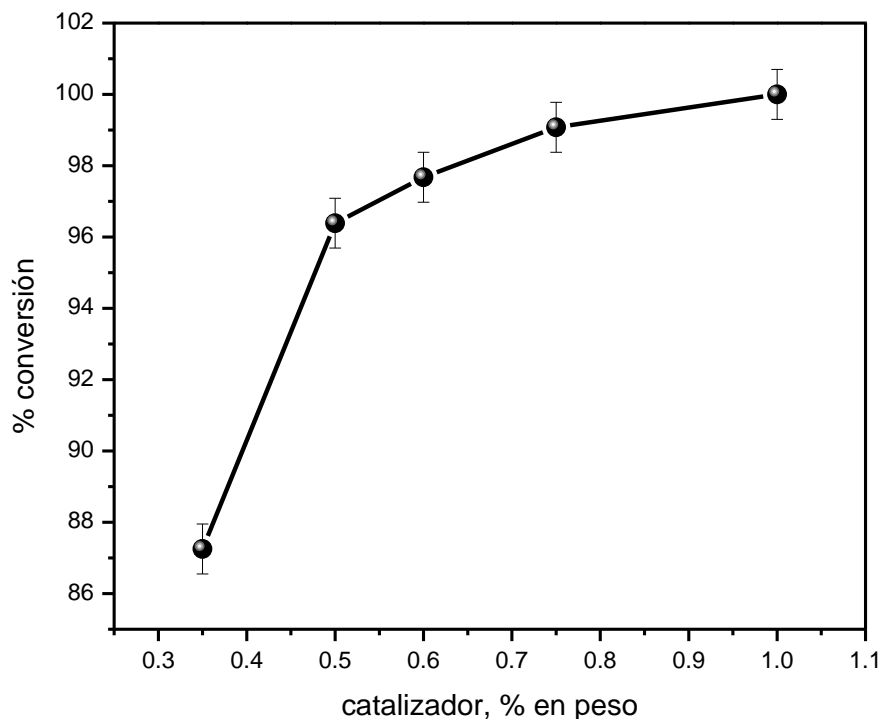


Figura 3.3 Efecto de la cantidad de catalizador.

3.3.2 Efecto de la velocidad de dispersión

Otro aspecto importante, en la producción de biodiesel es la velocidad de agitación empleada; debido a que el aceite, en ninguna proporción es capaz de formar una fase homogénea con el alcohol, por su baja solubilidad, es necesaria la agitación, ya que crea pequeñas partículas del alcohol que se dispersan en el interior del aceite obteniendo grandes áreas de contacto entre los dos fluidos, minimizando las pérdidas por transferencia de masa.

A nivel laboratorio, la agitación magnética es la comúnmente empleada, no se puede hablar de una agitación óptima para la reacción, ya que mientras algunos autores reportan velocidades óptimas de 300 rpm, otros en cambio señalan lograr mejores resultados a velocidades de 1100-3000 rpm [14].

A nivel planta piloto, la agitación mecánica se usa con mayor frecuencia, aunque hasta el momento no existen parámetros establecidos referentes a la velocidad de agitación, es importante resaltar que ésta variable, se ajusta con base a las condiciones de reacción y/o tipo de reactor, de tal manera que se asegure una mezcla uniforme de los componentes de la reacción.

Es por este motivo que se estudió el comportamiento de la velocidad de dispersión. En la Figura 3.4 se muestra la influencia de este efecto en el rendimiento de los metil ésteres, variando en velocidades de 1000, 2000, 3000 y 4000 rpm y empleando 0.60% w/w de catalizador. Es notorio que, para valores menores de velocidad (1000 rpm), la conversión fue baja (69.2%). No obstante, hay un salto significativo en la producción de BD utilizando 2000 rpm, dado que la conversión llegó a 93.6%; un aumento posterior de la velocidad de dispersión (3000 rpm) no produce un aumento importante en el rendimiento, ya que un valor de 95.6% fue obtenido. El resultado alcanzado utilizando 4000 rpm fue de 97.7% de conversión, siendo éste el mejor valor obtenido.

Vijaya-Lakshmi y col., (2011), señalan que cuando se introduce agitación en un sistema inmiscible líquido-líquido, la fase dispersa (metanol) no está completamente incorporada en la fase continua (aceite). Sin embargo, un aumento en la velocidad de agitación provoca que la fase dispersa sea atraída a la fase continua y ambas dejan de existir como fases separadas, es decir, el mezclado es esencial para la dispersión de una fase en otra de manera que se promueva el contacto entre los reactivos [15]. Lo anterior concuerda bastante bien con los resultados obtenidos, ya que al incrementar la velocidad de mezclado la conversión se aumentó, esto es comprobable al apreciar que la gráfica de la Figura 3.4 expone un comportamiento creciente.

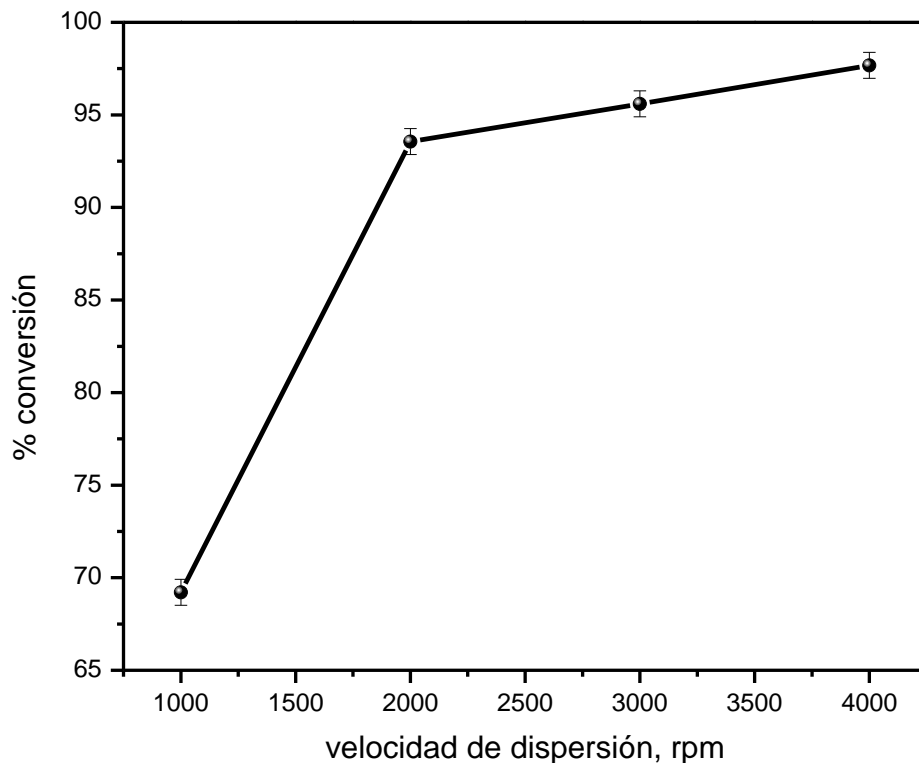


Figura 3.4 Efecto de la velocidad de dispersión.

3.3.3 Efecto del tiempo de dispersión

Se estudió el efecto del tiempo de dispersión para optimizar la producción de biodiesel, ya que algunos autores han propuesto métodos de obtención de biodiesel en los cuales se requiere el suministro de temperatura y prolongados tiempos de reacción lo que resulta en alto gasto de energía y requerimientos de elevadas cantidades de catalizador [16-19].

En la Figura 3.5 se exhiben los resultados obtenidos a 0.60% w/w de catalizador, 4000 rpm y tiempos de dispersión de 10, 25, 40 y 60 s, respectivamente. Se obtuvo una conversión del 94.5% utilizando 10 s de reacción, en seguida la conversión se elevó poco a poco hasta alcanzar una conversión de 94.9% de para la muestra a 25 s, 97.1% para 40 s y 97.7% para 60 s. Debido a que en 40 s se obtiene un valor de conversión aceptable, de acuerdo a lo establecido, se fijó este parámetro en el siguiente nivel de la parte experimental.

Para la reacción de transesterificación, es comúnmente reportado que la conversión aumenta con el tiempo [20-22]. Freedman y col., (1984) estudiaron los

aceites de cacahuete, algodón, girasol y soya en condiciones de reacción de 0.5% de metóxido de sodio como catalizador, una proporción molar de metanol:aceite vegetal de 6:1 y 60 ° C. Para los aceites de soya y girasol se observó un rendimiento del contenido de éster de 80% después de 1 min. Después de 1 h de reacción la conversión fue casi la misma para los cuatro aceites (93-98%) [9]. Además, otros autores [23,24] han indicado que el tiempo de reacción necesario para completar la reacción de transesterificación depende directamente de la intensidad del mezclado en el proceso.

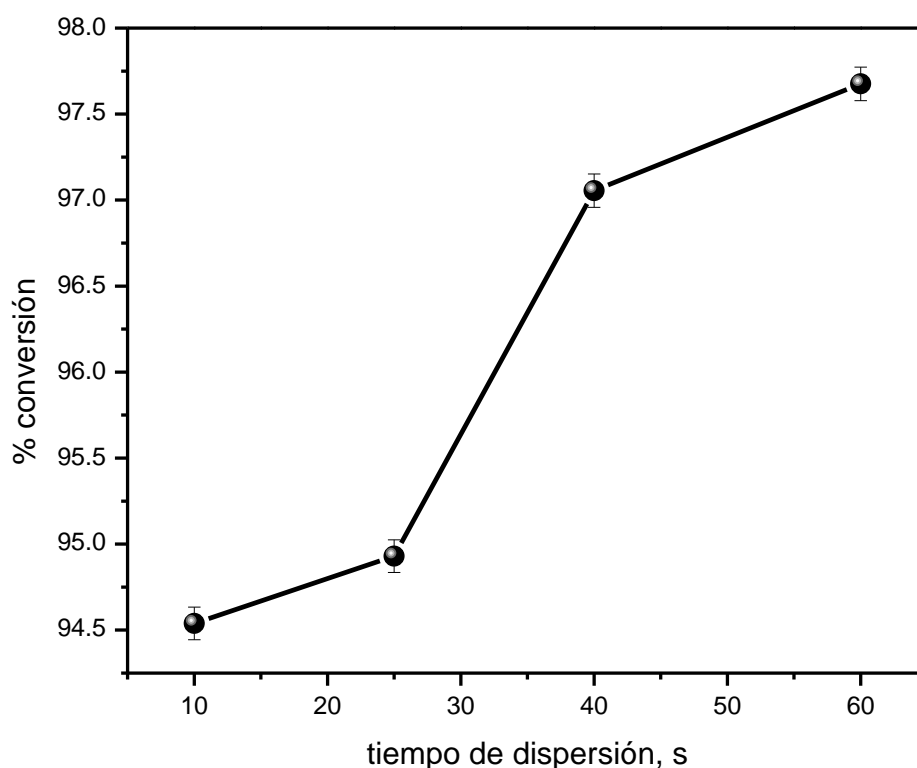


Figura 3.5 Efecto del tiempo de dispersión.

3.3.4 Efecto de la relación molar alcohol:aceite

Una de las variables más importantes que afecta el rendimiento de los ésteres metílicos es la relación molar alcohol:triglicérido. La proporción estequiométrica requerida es de tres moles de alcohol por cada uno de triglicérido, pero debido a la reversibilidad del proceso, se requiere un exceso de alcohol para favorecer la producción de biodiesel [25]. De esta forma, este estudio demostró, que, si la cantidad de alcohol no es suficiente, el biodiesel contendrá productos

intermedios como los monoglicéridos y diglicéridos, y por lo tanto afectan directamente a la conversión.

La Figura 3.6 muestra la variación de la relación molar del metanol:aceite de soya en 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 y 6:1 utilizando las siguientes condiciones de reacción: 0.60% w/w de catalizador, 4000 rpm y 40 s de dispersión. Se puede conocer que relaciones por debajo de la estequiométrica generan conversiones bajas. De este modo, se reporta una conversión de 68.6% de metil ésteres para la muestra de proporción molar 2:1 metanol:aceite de soya, para la relación estequiométrica 3:1 se obtuvo una conversión del 92.5%, en la relación 4:1 un 93.3%, mientras que para 5:1 y 6:1 se obtuvieron valores de 97.2% y 97.5,% respectivamente. Como puede analizarse, las relaciones por arriba de la estequiométrica incrementaron su valor progresivamente. Por lo tanto, se tomó una relación molar de 5:1 para el siguiente nivel en la experimentación teniendo en cuenta la cantidad mínima de ésteres alquílicos (96.5%) establecida por la EN-14214.

Aunque la relación molar estequiométrica de metanol a triglicérido para la reacción de transesterificación es de 3:1, se usan relaciones molares más altas para mejorar la solubilidad y aumentar el contacto entre las moléculas el triglicérido y el alcohol. Noureddini y col., (1998), llevaron a cabo experimentos con relaciones molares de 8:1 y 6:1 para una velocidad de mezcla de 0 a 3600 rpm y concentración de catalizador de 0.10%. Ellos demostraron que, en todos los niveles de mezcla, la relación molar 8:1 dio lugar a conversiones significativamente mayores que 6:1, en caso contrario, la conversión disminuyó en ambos casos, esto debido a que el mezclador de alta cizalladura empleado funcionaba más allá del 50% del máximo. Aunque las razones de esto no son claras, el mezclado excesivo parece haber creado resistencias en la transferencia de masa por la mezcla de glicerina en los reactivos, la cual bajo mezclado menos intenso tiende a separarse parcialmente de los reactivos y ésteres metílicos [26]. En la literatura de la producción de biodiesel las proporciones molares de alcohol: aceite vegetal varían de la estequiométrica (3:1) hasta 18:1 [8, 26, 27].

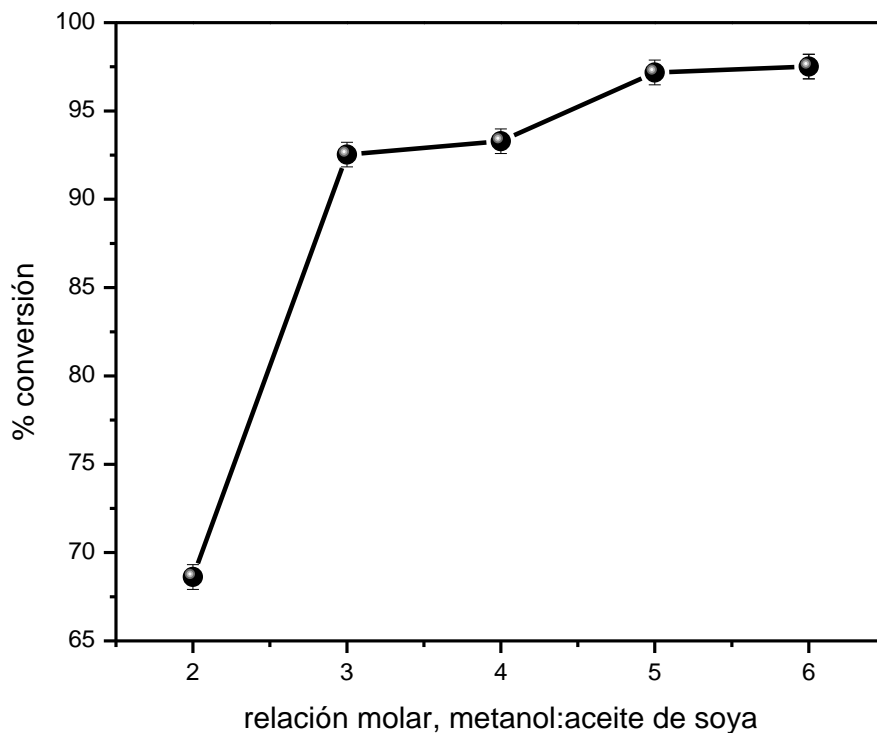


Figura 3. 6 Efecto de la relación molar alcohol: aceite.

3.3.5 Efecto de los catalizadores

Se realizó el estudio del efecto de los catalizadores para verificar los reportes de literatura que sustentan que la transesterificación catalizada por un álcali es mucho más rápida que por aquella catalizada por ácido, en aproximadamente 4000 veces mayor [9]. Los catalizadores aquí utilizados, por el lado de las bases, fueron el NaOH y el KOH, en tanto para los ácidos se ocuparon H₂SO₄ y HCl. En la Figura 3.7 se presenta el progreso de la transesterificación del tipo de catalizador, 0.60% w/w de catalizador, 4000 rpm, 40 s de dispersión y una relación molar de 5:1 de metanol:aceite de soya. Se hace evidente notar que los catalizadores ácidos (H₂SO₄ y HCl) presentaron valores muy bajos (alrededor del 0.04%). En cambio, los catalizadores alcalinos homogéneos dieron conversiones del 94.6% y 97.2% para el KOH y NaOH, respectivamente.

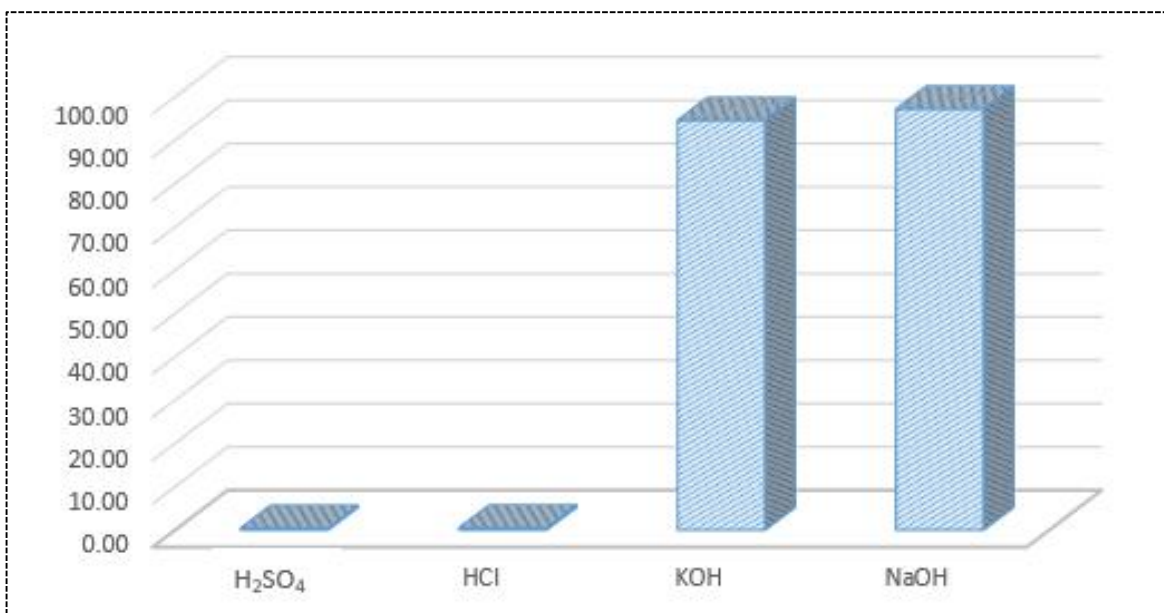


Figura 3.7 Efecto del tipo de catalizador.

3.3.6 Efecto de los aceites vegetales empleados

Como trabajo adicional, se evaluaron los parámetros del aceite de soya donde se apreció mejor la conversión (0.60% w/w de catalizador, 4000 rpm, 40 s y 5:1 de proporción molar metanol:aceite), en los aceites vegetales tales como el de maíz, girasol, canola, oliva y ricino, con el fin de validar la aplicación del método en otro tipo de aceites vegetales y medir su viabilidad. En la Tabla 3.4 se presentan las conversiones obtenidas al estudiar los diferentes tipos de aceites empleados en relación con la cantidad de %AGL donde las condiciones de reacción fueron las mencionadas anteriormente. Como puede observarse, las conversiones más bajas obtenidas fueron en el aceite de ricino (39.6%) mientras que para los aceites de soya (97.2%), girasol (97.9%) y canola (98.2%) se obtuvieron las conversiones más altas, comprobando que de acuerdo a la bibliografía, el porcentaje de ácidos grasos libres debe ser menor a 1% en peso [8,9].

Tabla 3.4 Conversiones de los diferentes tipos de aceites en relación con la cantidad de %AGL.

Aceite	%conversión	%AGL
Ricino	39.6	4.17
Maíz	94.6	0.50
Oliva	95.4	0.85
Soya	97.2	0.37
Girasol	97.9	0.37
Canola	98.2	0.40

3.4 Caracterización del biodiesel

El biodiesel se caracteriza por numerosos parámetros y para este trabajo de investigación se examinaron 4 en el biodiesel producido a partir de aceite de soya; los resultados de estas variables de calidad fueron comparados de acuerdo con la técnica europea EN-14214, en las siguientes secciones se resumen los valores para las mejores muestras obtenidas en condiciones de reacción de 40 s, 4000 rpm, relación molar alcohol:aceite 5:1, concentración de catalizador de 0.60% w/w de NaOH.

3.4.1 Densidad

La densidad del biodiesel producido depende principalmente del tipo de materia utilizada y la purificación del mismo. Los valores de densidad fuera del estándar pueden ocasionar problemas de combustión, ya sean por ocasionar retrasos en la inyección y deteriorar el rendimiento del motor [28], he allí su principal importancia. En el actual estudio, la densidad del biodiesel obtenido del aceite de soya fue de 0.88 g/cm³, valor que se encuentra dentro de las especificaciones de la Unión Europea para el biodiesel, la normatividad marca en un intervalo de entre 0.86-0.90 g/cm³.

3.4.2 Viscosidad

La viscosidad cinemática del biodiesel puede variar dentro de un amplio intervalo dependiendo de la naturaleza de la clase de ácidos grasos a partir de los que se haya producido. De tal forma que es su control busca garantizar un funcionamiento adecuado de los sistemas de inyección y las bombas de combustibles, además de preservar las características de lubricidad del biodiesel [29]. En realidad, el objetivo de producir biodiesel es disminuir la viscosidad del aceite para evitar estos problemas; el valor de la viscosidad del aceite de soya fue de 55.76 cSt, mientras la viscosidad del biodiesel producido a partir de este tipo de aceite disminuyó drásticamente a 5.82 cSt como consecuencia de la transesterificación (ver Tabla 3.5). Los valores de la viscosidad cinemática definidas por las normas en los estándares internacionales de calidad para el biodiesel esta entre 1.9 – 6.0 cSt determinados a 40 °C [30].

Tabla 3.5 Viscosidad de la materia prima y el biodiesel obtenido.

Producto	Viscosidad [cSt]
Aceite de Soya	55.76
Biodiesel de soya	5.82

3.4.3 Contenido de jabones

La presencia de agua en el biodiesel es perjudicial, pues genera en presencia de catalizadores alcalinos la formación de jabones. Los jabones son dañinos debido a que no sólo porque contaminan el producto final, sino porque tienden a reducir la reacción de transesterificación. Por esto, debe asegurarse la menor cantidad de agua posible durante el proceso, lo cual implica el uso de alcoholes de más del 98,5% de pureza [31]. Por tal motivo, se realizó la determinación del contenido de jabones al biodiesel de soya el cual se exhibe en la Tabla 3.6, el valor obtenido resultó fuera de especificaciones. Lo anterior podría atribuirse a diversos factores, pero principalmente que el biodiesel obtenido es un producto crudo no purificado [32].

Tabla 3.6 Contenido de jabones en el biodiesel de soya.

BD	Contenido de jabones [ppm]	Referencia de acuerdo a la norma
Soya	516.8	44

3.4.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón ^1H

En este trabajo de investigación se eligió la RMN ^1H por el tipo de información que proporciona y la cual permite identificar las señales características del biodiesel obtenido para cuantificar el área bajo la curva en la determinación de la conversión. En la Figura 3.10 se presenta el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del biodiesel obtenido utilizando los aceites empleados: **A** Soya, **B** Maíz, **C** Oliva, **D** Girasol y **E** Canola. Todos los espectros muestran una señal característica simple con un $\delta = 3.66$ ppm correspondiente a los protones del grupo metileno ($\text{O}-\text{CH}_2$) que integra para 9H. La señal observada en $\delta = 3.48$ ppm corresponde a trazas de metanol [1]. La estructura química de los metil ésteres para la reacción de transesterificación a partir de los aceites anteriormente mencionados se presenta en la Figura 3.8 así como también se presenta la estructura química del biodiesel del aceite F (ricino) en la Figura 3.9.

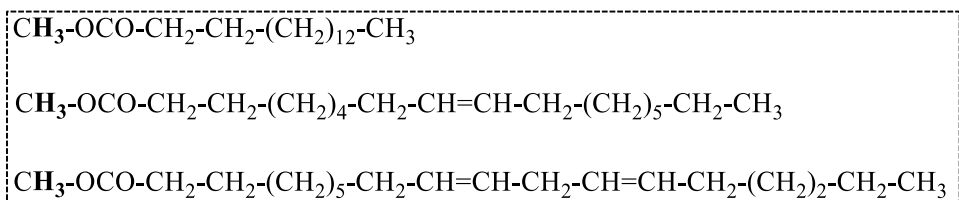


Figura 3.8 Estructura química del biodiesel obtenido a partir de los aceites (A-E).

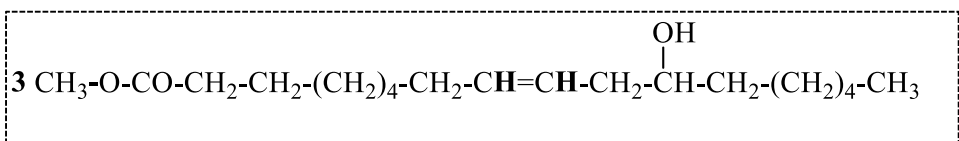


Figura 3.9 Estructura química del biodiesel obtenido a partir del aceite vegetal de ricino.

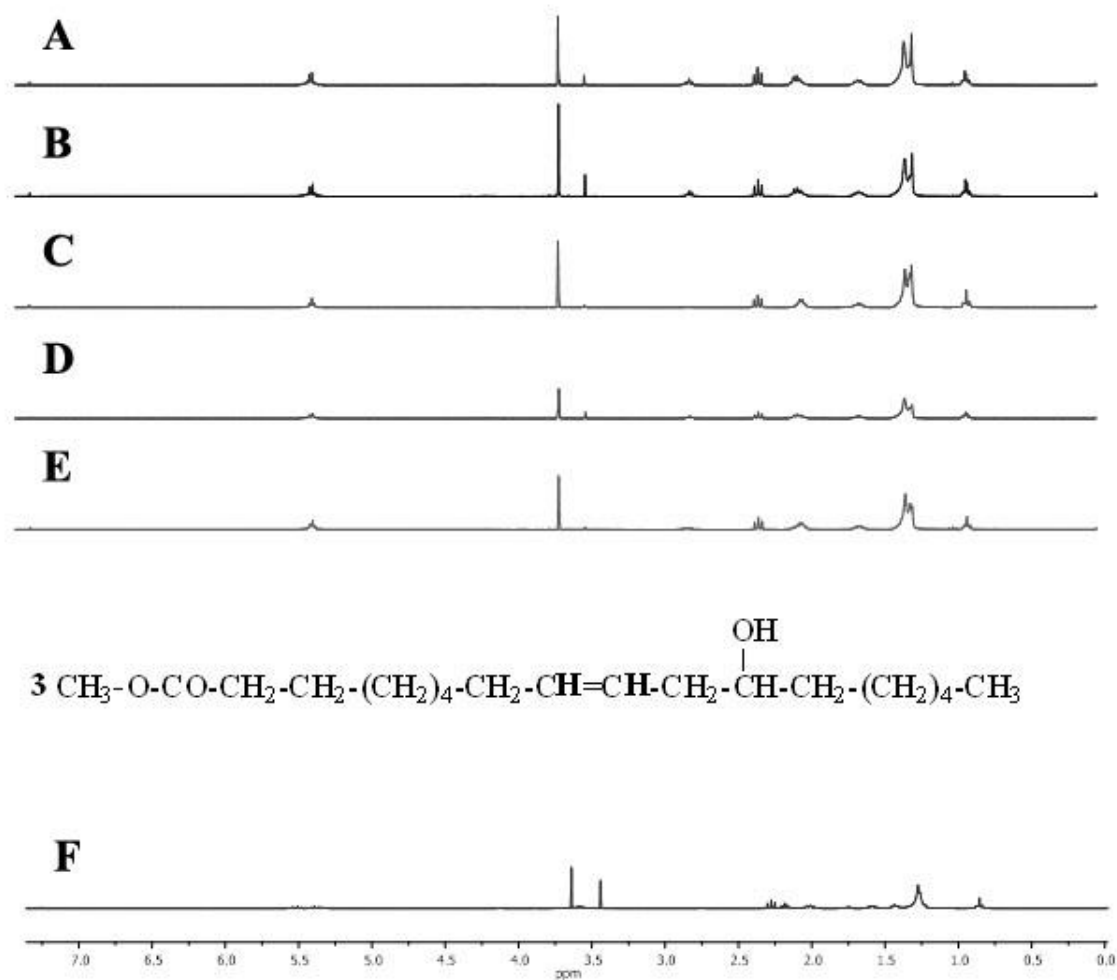
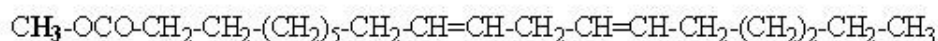
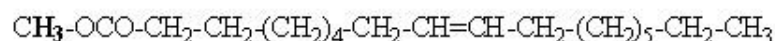
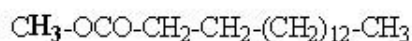


Figura 3.10 Espectro de RMN ^1H del biodiesel obtenido a partir de los diferentes aceites empleados A Soya, B Maíz, C oliva, D girasol, E canola y F ricino.

3.5 Consumo energético

Se llevó a cabo el consumo energético de la dispersión de alta trasquilación (High Shear Mixing, HSM) comparando una transesterificación en 40 s de homogeneización con la transesterificación tradicional agitada durante 1 h a 60 °C en una manta de calentamiento, con el fin de verificar la viabilidad económica del

método propuesto (el procedimiento se presentó en el capítulo 2). Los resultados obtenidos demuestran que se requiere solo de 23 kJ/L para el sistema HSM y 1010 kJ/L para el sistema calentado por manta eléctrica. Choedkiatsakul y col., (2015) realizaron un estudio energético en un sistema que combina la mezcla de alta cizalladura y microondas utilizando la transesterificación catalizada con NaOH del aceite de palma refinado en metanol; ellos reportan que la energía total consumida en este sistema requirió de 1200 kJ/L y un valor de 263 kJ/L en el sistema donde solo utilizaban el HSM, además es importante mencionar, que en esta colaboración, la conversión completa se logró en 5 minutos (99.8%) en el sistema donde se conectó un reactor acoplado a un microondas [33].

3.6 Mecanismo de vía de reacción

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se propone la siguiente vía de reacción en la transesterificación entre el aceite de soya y metanol/catalizador a 4000 rpm, 40 s, temperatura y presión atmosférica mediante la dispersión de alta trasquilación:

Debido a que ambos reactivos son inmiscibles (aceite de soya y metanol/catalizador) una mezcla de alto cizallamiento indujo una emulsión entre ellos produciendo nanogotas (NG) de metanol:catalizador encapsuladas en el aceite de soya y viceversa para dar paso a una dispersión homogénea como se puede ver en la Figura 3.11. Una vez que se produjo la reacción, las NG de menor densidad (biodiesel) se rompen por la diferencia de densidades de la glicerina, en un proceso llamado agregación. Posteriormente, las NG del biodiesel y la glicerina se someten a la unión de unas con otras debido a la energía cinética liberada durante las coaliciones. A continuación, las NG chocan, pierden su identidad y pasan a formar parte de NG de mayor tamaño debido a la energía de choque, que es el fenómeno denominado coalescencia. Finalmente, se da lugar a la separación de los productos por gravedad, obteniéndose biodiesel crudo en la parte superior y glicerina en el fondo.

Las NG permitieron un contacto efectivo entre los reactivos, minimizando la resistencia a la transferencia de masa y desplazando el equilibrio de la reacción

hacia la obtención de biodiesel. Fue demostrado que este proceso es favorecido por el tiempo de dispersión y la velocidad de mezcla.

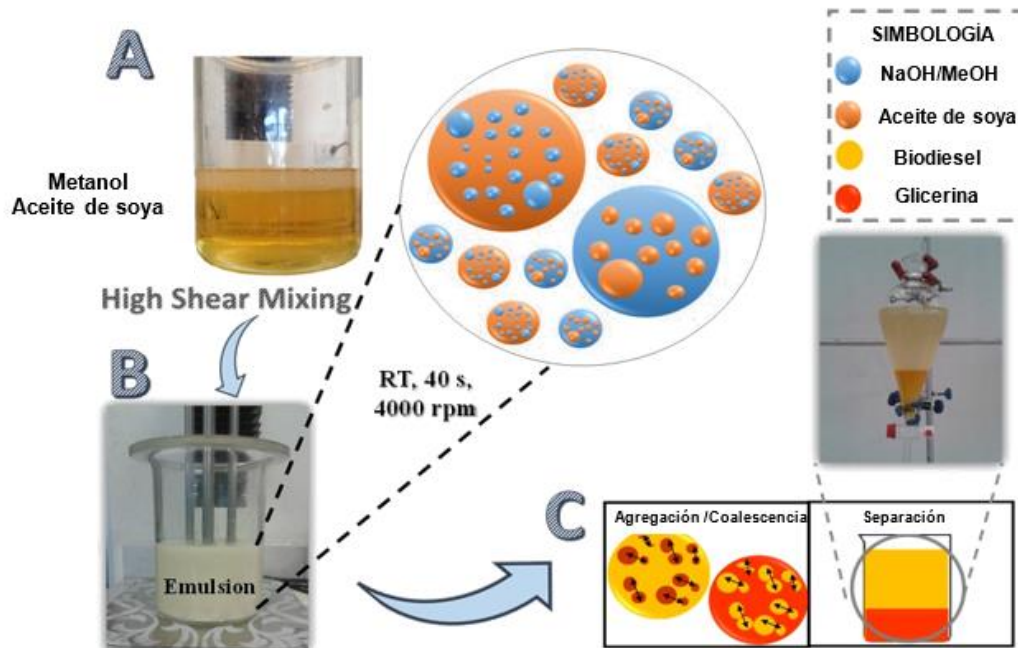


Figura 3.11 Mecanismo propuesto para la producción de biodiesel mediante dispersión de alta trasquilación (High Shear Mixing).

3.6 Bibliografía

- [1] Morgenstern, M., Cline, J., Meyer, S., Cataldo, S. (2006). *Determination of the Kinetics of Biodiesel Production Using Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H NMR)*. *Energ. Fuel.*, 20:1350-1353.
- [2] Issariyakul, T., Dalai, A.K. (2014). *Biodiesel from vegetable oils*. *Renew. Sust. Energ.*, 31:446–471.
- [3] Pinnarat, T., Savage, P. E. (2008). *Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (18): 6801-6808
- [4] Ghadge, S.V., Raheman, H. (2006). *Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology*. *Bioresour Technol.*, 97(3):379-384.
- [5] Jeromin, L., Peukert, E., Wollmann, G. (1987). *Process for the pre-esterification of free fatty acids in fats and oils*. U.S. Patent 4698186 A, Oct 6.
- [6] Kusdiana, D., Saka, S. (2004). *Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment*. *Bioresour Technol.* 91(3):289-295.
- [7] Verma, D., Raj, J., Jain, M. (2016). *A critical review on production of biodiesel from various feedstocks*. *JSIR.*, 5:51-58.
- [8] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. (2005). *Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:5491-5499.
- [9] Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L. (1984). *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61: 1638-1643.
- [10] Armaregon, W.L.F., Perrin, D.D. (1996). *Purification of laboratory chemicals*. Butterworth Heinemann, 6.
- [11] Nakaishi, K. (1977). *Infrared Absorption Spectroscopy*. 2da edición, tabla 5, 26-27.
- [12] Quirantes, R., Domínguez, J.J., Segura, A., Fernández, A. *Técnicas de análisis del aceite de oliva*. *Espectroscopia Infrarroja (IR)*, 262-269.

- [13] Gemma, V., Martínez, A., Aracil, J. (2006). *A comparative study of vegetable oils for biodiesel production in Spain*. *Energ. Fuel*, 20:394-398.
- [14] Sharma, Y.C., Singh, B. (2009). *Development of biodiesel: Current scenario*. *Renew. Sust. Energ.*, 13(7):1646-1651.
- [15] Vijaya-Lakshmi, Ch. A., Viswanath, K. A., Venkateshwar, S. B., Satyavathi, B. A. (2011). *Mixing characteristics of the oil-methanol system in the production of biodiesel using edible and non-edible oils*. *Fuel Proce. Technol.* 92: 1411–1417.
- [16] Ballat, M. and Ballat, H. (2010). *Progress in biodiesel processing*. *Appl Energ.*, 87:1815-1835.
- [17] Wahlen, B. D., Barney, B.M. and Seefeldt, L.C. (2008). *Synthesis of Biodiesel from Mixed Feedstocks and Longer Chain Alcohols Using an Acid-Catalyzed Method*. *Energ. Fuel.*, 22(6):4223-4228.
- [18] Rashid, U. and Anwar, F. (2008). *Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil*. *Fuel.*, 87:265–273.
- [19] Bouaid, A., Martínez, M. and Aracil, J. (2007). *A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design*. *Chem Eng J.*, 134:93–99.
- [20] Vyas, A.P., Subrahmanyam, N., Patel, P.A. (2009). *Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO_3/Al_2O_3 solid catalyst*. *Fuel.*, 88: 625-628.
- [21] Meher, L.C., Vidya, S. D., Naik, S. N (2006). *Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review*. *Renew. Sust. Energ.*, 10:248-268.
- [22] Fangrui, M., Hanna, M. A. (1999). *Biodiesel production: a review*. *Bioresour. Technol.*, 70:1-15.
- [23] Leung, D.Y.C., Guo Y. (2006). *Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production*. *Fuel Process. Technol.*, 87:883-890.
- [24] Alenezi, R., Santos, R.C.D., Raymahasay S., Leeke, G.A. (2013). *Improved biodiesel manufacture at low temperature and short reaction time*. *Renew. Sust. Energ.*, 53:242-248.

- [25] Marchetti, J.M., VU, M., Errazu, A.F. (2007). *Possible methods for biodiesel production*. *Renew. Sust. Energ.*, 11:1300-1311.
- [26] Nouredini, H., Harkey, D., Medikonduru, V. (1998). *A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids*¹. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75(2): 1775-1783.
- [27] Santori, G., Di Nicola, G., Moglie, M., Polonara, F. (2012). *A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining*. *Appl. Energ.*, 92:109-132.
- [28] Torres, J.E., Jerman, M.S., Gregorc, A., Lisec I., Dorado, M.P., Kegl, B. (2011). *Physical and chemical properties of ethanol–diesel fuel blends*. *Fuel.*, 90:795–802.
- [29] González-Garnica, J.A., Moreno-Molano, L. (2007). *Producción y purificación de biodiesel y glicerina, a partir de aceites vegetales y cinética de la reacción de transesterificación* (tesis de licenciatura). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 20.
- [30] Arias-Pérez, D.E., Teuta-Ramírez, C.A., Parra-Plazas, J. (2011). *Characterization of parameters of sunflower biodiesel under the Standard NTC de 100/04 and heat of combustion measurements*. *Avances Investigación en Inge.*, 8(2):73-80.
- [31] Recuperado el 30 de septiembre de 2017, disponible en <http://www.ingenieroambiental.com/biodiesel/biodiesel.htm>
- [32] Wu, Q., Chen, H., Han, M., Wang, D., Wang, J. (2007). *Transesterification of cottonseed oil catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46:7955-7960.
- [33] Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., Assabumrungrat, S., Tabasso, S., Cravotto, G. (2015). *Integrated flow reactor that combines high-shear mixing and microwave irradiation for biodiesel production*. *Biomass. Bioenerg.*, 77:186-191.

Conclusiones

En esta investigación se propuso un método de obtención de biodiesel a presión y temperatura atmosférica, el cual se realizó utilizando un dispersor de alta trasquilación a partir de una emulsión entre el aceite de soya y el metanol en presencia del hidróxido de sodio como catalizador, la encapsulación de estos reactivos minimizó la transferencia de masa y desplazó la reacción hacia los productos de la transesterificación. Los resultados fueron sustentados por la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H) y con base a esta se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. La cantidad de esteres metílicos se incrementa aumentando la cantidad de catalizador.
2. La velocidad de cizallamiento es directamente proporcional a la conversión del metil éster, fue demostrado que este proceso favorece la formación de nanogotas que acortan el tiempo de reacción (40 s) y la cantidad de catalizador (0.60% w/w).
3. La eficiencia de conversión de esteres se ve afectada positivamente por la relación molar de alcohol:aceite. Para relaciones mayores a la estequiométrica (3 mol) la conversión aumenta significativamente en valores a partir del 90%.
4. La transesterificación catalizada por ácido es mucho más lenta que la catalizada por un álcali.
5. La conversión del aceite en biodiesel es fuertemente afectada por la presencia de los ácidos grasos libres, si la concentración es superior a 1.0%, la tasa de conversión puede descender por debajo del 50%.
6. La reproducción de este método en la obtención de biodiesel, es aplicable a otro tipo de aceites vegetales, demostrando su viabilidad tanto económica como energética.