

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Operación de una planta experimental de producción de biodiesel,  
en RECOPE S.A.**

Práctica dirigida de graduación sometida a la consideración de la Escuela de  
Ingeniería Química como requisito final para optar por el grado de  
Licenciatura en Ingeniería Química

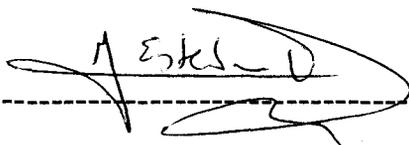
Ermillenin Aguirre Rojas  
Ciudad Universitaria Rodrigo Facio  
San Pedro, 2013

Operación de una planta experimental de producción de biodiesel, en  
RECOPE S.A.

Práctica dirigida de graduación sometida a la consideración de la Escuela de  
Ingeniería Química como requisito final para optar por el grado de  
Licenciatura en Ingeniería Química

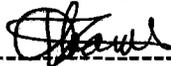
Sustentamente:

Ermillenin Aguirre Rojas



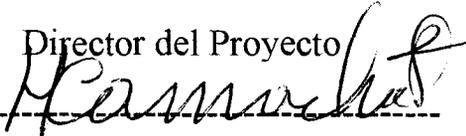
Ing. Esteban Durán Herrera, Ph. D.

Presidente del Tribunal



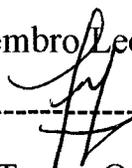
Ing. Gerardo Chacón Valle, M.Sc.

Director del Proyecto



Ing. Hernán Camacho Soto, M.Sc.

Miembro Lector



Ing. Cindy Torres Quirós, M.Sc

Miembro Lector

Ing. Paola Orozco Ballesterero, MAP.

Miembro Lector

Dedico este logro a Dios, a mi familia por el apoyo y su compañía incondicional, a mis amigos que sin ellos hubiese sido imposible y a los trabajadores de RECOPE, quienes me formaron como profesional pero ante todo como persona.

## RESUMEN

El objetivo principal de esta práctica dirigida fue adquirir el entrenamiento necesario para la operación de una planta experimental de producción de biodiesel, en las instalaciones de RECOPE S.A. Se recopilaron condiciones de operación idóneas ya establecidas por la empresa anteriormente, se recibió capacitación y luego, se procedió a operar la planta adquiriendo la destreza necesaria para ello. Además, se analiza la calidad del biodiesel producido de acuerdo al Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA 75.02.43.07).

Las materias primas utilizadas en la producción son aceite de palma crudo, hidróxido de potasio y metanol. La producción se da en lotes y se realizaron 27 corridas de producción de biodiesel, se llevó a cabo el mantenimiento de la planta, regeneración de resinas y disposición de desechos.

Posterior a ello, se analizó la calidad del biodiesel; se evaluó la densidad a 15 °C, la viscosidad cinemática a 40°C, y el porcentaje de ésteres en el Laboratorio de Calidad de RECOPE S.A. con base en lo indicado en el RTCA 75.02.43.07. Para el procesamiento de resultados, se realizó un análisis mediante series de tiempo para cada variable mencionada, con el fin de identificar posibles mejoras en el proceso de producción.

Para obtener una conclusión general se debe observar las series de tiempo para determinar la estabilidad y el comportamiento del producto para las diferentes corridas, e identificar posibles mejoras en la operación. La densidad y viscosidad cinemática se encuentran dentro de las especificaciones de la norma, sin embargo, el porcentaje de ésteres posee mucha variabilidad y su media estadística no cumple con el RTCA.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

|  |      |
|--|------|
| RESUMEN.....   | iii  |
| ÍNDICE DE CUADROS.....   | vi   |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | viii |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....  | 1    |
| CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO. GENERALIDADES DEL BIODIESEL .....                       | 2    |
| 2.1 Origen.....  | 2    |
| 2.2 Definición.....  | 2    |
| 2.3 Beneficios del uso del biodiesel .....   | 3    |
| 2.4 Desventajas del uso del biodiesel.....   | 4    |
| 2.5 Especificaciones técnicas del biodiesel .....                                  | 5    |
| 2.5.1. <i>Normas de especificaciones técnicas del biodiesel</i> .....              | 8    |
| 2.5.2. <i>Comparación de especificaciones entre el diesel y el biodiesel</i> ..... | 13   |
| CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO. LINEAMIENTOS SOBRE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.....      | 15   |
| 3.1 Materia Prima .....  | 15   |
| 3.2 Descripción del proceso .....  | 16   |
| 3.2.1. <i>Pre tratamiento</i> .....  | 16   |
| 3.2.2. <i>Sistema de reacción (Transesterificación)</i> .....                      | 17   |
| 3.2.2.1. <i>Catálisis Homogénea</i> .....  | 18   |
| 3.2.2.2. <i>Catálisis Heterogénea</i> .....  | 20   |
| 3.2.3. <i>Sistema de separación</i> .....  | 20   |
| 3.2.4. <i>Sistema de purificación</i> .....  | 21   |
| 3.3 Seguridad en la producción de biodiesel.....                                   | 22   |
| CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA. OPERACIÓN DEL MÓDULO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.....      | 23   |
| 4.1. Producción de biodiesel en la planta de RECOPE S.A. ....                      | 23   |
| 4.1.1. <i>Diagrama de flujo del proceso de producción de biodiesel</i> .....       | 23   |

|   |    |
|---|----|
| 4.1.2. Descripción del proceso de la planta de producción de biodiesel.....   | 26 |
| 4.2. Equipo del módulo de producción de Biodiesel.....  | 30 |
| 4.3 Sistemas de almacenamiento.....   | 32 |
| 4.4. Obra civil.....  | 34 |
| CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA. DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL BIODIESEL. ....  | 35 |
| 5.1 Métodos y equipos utilizados para la determinación de parámetros.....   | 35 |
| CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL BIODIESEL PRODUCIDO EN LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL DE RECOPE S.A. SEGÚN EL RTCA 75.02.43:07..... | 40 |
| CAPÍTULO 7. FACILIDADES Y DIFICULTADES.....   | 47 |
| CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....   | 49 |
| CAPÍTULO 9. BIBLIOGRAFÍA.....   | 51 |
| NOMENCLATURA.....   | 54 |
| APÉNDICES.....  | 55 |
| ANEXOS.....   | 65 |

## ÍNDICE DE CUADROS

|  |    |
|--|----|
| Cuadro 2.5.1.1. Especificación de calidad para el Biodiesel (B100) <sup>A</sup> según RTCA 75.02.43:07 (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007).....                         | 9  |
| Cuadro 2.5.1.1. (Continuación) Especificación de calidad para el Biodiesel (B100) <sup>A</sup> según RTCA 75.02.43:07 (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007).....          | 10 |
| Cuadro 2.5.1.2. Especificación de calidad para el aceite combustible diesel según el reglamento RTCA 75.02.17:06 (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007).....               | 11 |
| Cuadro 2.5.1.2 (Continuación) Especificación de calidad para el aceite combustible diesel según el reglamento RTCA 75.02.17:06 (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007)..... | 12 |
| Cuadro 2.5.2.1. Especificaciones para el uso de un Diesel y el Biodiesel (Ciria, 2010)....   | 14 |
| Cuadro 4.21.1. Condiciones de operación determinadas por RECOPE S.A. para el procesamiento de aceite crudo de palma ácido en su planta experimental.....         | 27 |
| Cuadro 4.2.1.2. Características de las resinas de intercambio iónico utilizadas en la planta experimental de producción de biodiesel.....                        | 30 |
| Cuadro 5.1.1. Equipo y método utilizado en la determinación de la densidad a 15 °C.....  | 35 |
| Cuadro 5.1.2. Equipo y método utilizado en la determinación de la viscosidad cinemática a 40 °C.....   | 36 |
| Cuadro 5.1.3. Viscosímetros utilizados en la determinación de la viscosidad cinemática a 40°C.....   | 37 |
| Cuadro 5.1.4. Equipo y método utilizado en la determinación de porcentaje de ésteres....   | 37 |
| Cuadro 6.1. Resultados sobre densidad a 15 °C obtenidos de las 25 muestras de biodiesel analizadas.....  | 41 |
| Cuadro 6.2. Resultados sobre viscosidad cinemática y sus especificaciones del proceso.....   | 42 |
| Cuadro 6.3. Resultados de indicadores estadísticos en la zona no estable.....  | 44 |
| Cuadro 6.4. Resultados de indicadores estadísticos en la zona estable.....   | 45 |
| Cuadro 6.5. Resultados de porcentaje de ésteres obtenidos en el proceso.....   | 45 |
| Cuadro 7.1. Equipos y métodos requeridos para el análisis de ciertos parámetros.....   | 48 |
| Cuadro A.1. Datos obtenidos de densidad a 15°C de las 25 muestras analizadas.....  | 55 |
| Cuadro A.2. Datos del viscosímetro utilizado para las 26 muestras analizadas.....  | 55 |
| Cuadro A.3. Datos obtenidos de tiempo en la determinación de la viscosidad cinemática a 40 °C de las 26 muestras analizadas.....                                 | 56 |
| Cuadro A.4. Datos de la masa medida del biodiesel de las 26 muestras analizadas .....  | 56 |
| Cuadro B.1. Resultados de viscosidad cinemática a 40 °C de las 26 muestras analizadas.....   | 57 |
| Cuadro B.2. Resultados del Área total de picos y del heptadecanoato metílico de las 26 muestras analizadas.....  | 57 |

|  |    |
|--|----|
| Cuadro B.3. Resultados de porcentaje de ésteres de las 26 muestras analizadas..... | 58 |
| Cuadro B.4. Datos de rango móvil para densidad a 15 °C.....                        | 58 |
| Cuadro B.5. Datos de rango móvil para viscosidad cinemática a 40 °C.....           | 59 |
| Cuadro B.6. Datos de rango móvil para porcentaje de ésteres .....                  | 59 |
| Cuadro B.7. Media de la densidad a 15 °C y del rango móvil.....                    | 60 |
| Cuadro B.8. Media de la viscosidad cinemática a 40 °C y del rango móvil.....       | 60 |
| Cuadro B.9. Media del porcentaje de ésteres y del rango móvil.....                 | 60 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.2.2.1. Reacción química de transesterificación (Zansi & Carballo, 2011).....  | 18 |
| Figura 3.2.2.2. Representación esquemática de las etapas de la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol (Aliseda M., 2002)..... | 19 |
| Figura 4.1.2.1. Diagrama de flujo de proceso del módulo de producción de biodiesel (Bioenergías de Costa Rica, 2012).....                            | 25 |
| Figura 4.2.1.1. Descripción del proceso de la planta de producción de biodiesel (Bioenergías de Costa Rica, 2012).....                               | 26 |
| Figura 4.2.1. Equipos del módulo de producción de biodiesel en RECOPE S.A. (Bioenergías de Costa Rica, 2012).....                                    | 31 |
| Figura 4.3.1. Sistema de almacenamiento del módulo de producción de biodiesel en RECOPE S.A. (Bioenergías de Costa Rica, 2012).....                  | 33 |
| Figura 4.4.1. Dimensiones de la planta de producción de biodiesel en RECOPE S.A. ...   | 34 |
| Figura 5.1.1. Equipo utilizado para la determinación de densidad a 15 °C.....  | 36 |
| Figura 5.1.2. Equipo utilizado en la determinación de la viscosidad cinemática a 40°C.   | 37 |
| Figura 5.1.3. Equipo utilizado en la determinación de porcentaje de ésteres.....   | 38 |
| Figura 6.1. Series de tiempo de la densidad a 15 °C del biodiesel.....   | 41 |
| Figura 6.2. Series de tiempo viscosidad cinemática del biodiesel .....   | 42 |
| Figura 6.3. Series de tiempo viscosidad cinemática del biodiesel en la zona no estable.  | 43 |
| Figura 6.4. Series de tiempo viscosidad cinemática del biodiesel en la zona estable.....   | 44 |
| Figura 6.5. Series de tiempo de porcentaje de ésteres.....   | 46 |

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

La producción de biodiesel surge de la búsqueda de nuevos tipos de combustibles los cuales permitan disminuir la dependencia del petróleo y además, de la investigación de combustibles menos contaminantes del medio ambiente.

La empresa RECOPE S.A. apegada a dicha preocupación, inicia con las investigaciones sobre la producción de biodiesel ya no solo a nivel teórico sino práctico, con la producción de biodiesel a partir de aceite de palma, en la planta piloto ubicada en la estación del Alto de Ochomogo, en el Departamento de Investigación.

Se inició, buscando las condiciones óptimas de operación de la planta mediante pruebas de campo y análisis estadístico. Una vez determinadas dichas condiciones, se continuó con la producción de biodiesel bajo estas condiciones, controlando el valor de ciertos parámetros de calidad indicados en el RTCA 75.02.43.07 con dos fines: 1) determinar la repetibilidad del proceso de producción y 2) generar biodiesel para pruebas en motores.

Por lo tanto, la presente práctica de graduación tiene como objetivo adquirir el entrenamiento necesario para la operación de una planta experimental de producción de biodiesel, en las instalaciones de RECOPE S.A. Unido a ello, se realizará una investigación bibliográfica en la cual se incluya generalidades del biodiesel, las especificaciones establecidas en el Reglamento Técnico Centroamericano y el análisis estadístico mediante series de tiempo.

## **CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO**

### **GENERALIDADES DEL BIODIESEL**

#### **2.1 Origen**

A finales del siglo XX, producto de la preocupación por el cambio climático, surge el uso del biodiesel en motores. Sin embargo, dicha idea no es nueva ya que el primer motor diesel de la historia funcionaba con aceite de maní. El creador, Rudolph Diesel, pretendía potenciar la agricultura como fuente de energía, el cual se presentó en la Exposición Universal de París de 1900. Una vez que se dio el gran desarrollo de la petroquímica, el tema de aceites vegetales como combustible perdió interés (Miranda Pérez, 2011).

A inicios de los ochentas se propone el uso de aceites vegetales como combustible alternativo al petróleo, porque para finales de los noventas comienza su producción comercial y la apertura de plantas de biodiesel en varios países europeos; donde utilizan el biodiesel o una mezcla de petróleo y biodiesel para el funcionamiento de autobuses (Gupta & Demirbas, 2010).

En este mismo contexto, la idea del uso de biodiesel se refuerza por preocupaciones ambientales y domésticas, y así surgen incentivos para promoverla. Un ejemplo es la Unión Europea, cuando en 1991 propuso la reducción del 90% de los impuestos para el uso de biocombustibles, incluyendo el biodiesel. Actualmente compañías extranjeras construyen plantas de biodiesel con capacidad para producir 1,5 millones de galones de combustible al año, lo cual representa un 89% de la producción total de biodiesel mundial en el 2005 (Miranda Pérez, 2011).

#### **2.2 Definición**

Según la American Society for Testing and Material Standard (ASTM), asociación internacional de normativa de calidad, el biodiesel se define como una mezcla de metil ésteres de ácidos grasos (FAMES: Fatty Acid Methyl Ester), de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales. Es un combustible líquido utilizado en motores de ignición de compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción. Se diferencia de éste por el término *bio*, que hace referencia a su naturaleza renovable y biológica a diferencia del diesel que proviene del petróleo (García & García, 2006) (Ravasio & Zaccheria, 2009) (Acosta & Castro, 2008).

### 2.3 Beneficios del uso del biodiesel

El uso del biodiesel como combustible alternativo conlleva ciertas ventajas, en comparación con otros combustibles alternativos o bien con el mismo diesel. A continuación se mencionan algunas de éstas:

- Disminución en emisiones contaminantes: se puede decir que la principal ventaja que ofrece la utilización de biodiesel es la disminución de la emisión de hidrocarburos, razón por la cual comienza la idea de su uso. Según un estudio hecho por la EPA (Environmental Protection Agency) en el año 2002, muestra que la utilización del biodiesel puro logra una reducción del 90% de los hidrocarburos (HC) y una reducción del 75%-90% en hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Además, disminuye emisiones de dióxido de carbono, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles (Avellaneda, 2010).

Dicha propiedad se debe a que es oxigenado, lo que hace que produzca menos emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos no quemados y partículas de humo, disminuyendo los gases de efecto invernadero (Lizana, 2008).

- Compatibilidad: Es fácil de utilizar, para concentraciones entre 2% y 20%, en vehículos ya existentes; ya que no es necesario un cambio o modificación del motor de diesel, ni en el sistema de entrega y distribución del combustible (Comitte on the labour and the economy, 2005).

El Biodiesel es un combustible limpio al quemarse y estable a diferentes condiciones de operación, lo cual se adecua a los requerimientos del motor de diésel, por lo cual se puede utilizar directamente. Al tener propiedades similares al combustible diésel, se pueden combinar en cualquier proporción; su alto poder lubricante permite un mejor desempeño de los motores (Lizana, 2008).

- Los residuos, al ser de aceites vegetales, no constituyen una fuente de contaminación ambiental importante. Ello permite una disminución de costos en el post tratamiento de éstos y en el impacto ambiental (Retana J., 2008).
- El biodiesel no contiene azufre, por lo cual no provoca la lluvia ácida y sus efectos respectivos. Debido a la presencia de oxígeno en su composición química, la combustión es más completa, disminuyendo la emisión de partículas, monóxido de carbono, hidrocarburos no quemados y demás contaminantes (Lizana, 2008).
- El biodiesel posee un mayor número de cetano, mejorando la combustión, permitiendo aumentar la relación de compresión del motor y produce menos ruido (Retana J., 2008).

- El biodiesel es más seguro de manipular, ya que tiene un punto de inflamación mayor que el diesel fósil (Avellaneda, 2010).
- En cuanto a ventajas socioeconómicas, puede contribuir a la reducción de la dependencia de combustible fósil (Lizana, 2008).

#### **2.4 Desventajas del uso del biodiesel**

Con el uso del biodiesel, fueron surgiendo diferentes problemas relacionados a su alta viscosidad, menor poder calorífico, comportamiento deficiente a bajas temperaturas, ligero aumento en las emisiones de NO<sub>x</sub>, coquización del inyector, desgaste en el motor y mayor dilución en el lubricante del motor. Además de su alto costo y la disponibilidad de la materia prima (Avellaneda, 2010).

- Mayor viscosidad: debido a la mayor viscosidad del biodiesel en comparación del diesel, pueden existir problemas de pérdidas de flujo a través de los filtros e inyectores. (Herrera & Velez, 2008) .
- Inferior poder calorífico: provoca una disminución en la potencia del motor, cerca del 10%; lo cual, conlleva a un mayor consumo de combustible para lograr el mismo desempeño utilizando diesel (Avellaneda, 2010).
- Comportamiento a bajas temperaturas: El biodiesel presenta problemas para funcionar a bajas temperaturas. El punto de congelación (PC) es desde ligeramente superior a muy superior dependiendo de la materia prima; lo cual impide su utilización en temporadas de invierno pero sí en verano o en países tropicales (Avellaneda, 2010) .
- El aceite de motor (lubricante) se puede degradar mucho más rápido al utilizar biodiesel, ya que dicho combustible tiende a disolverse más fácilmente (ICA, 2007).
- La corrosión y el desgaste puede existir principalmente cuando se utiliza biodiesel puro, ya que el biodiesel deteriora materiales como pinturas, plásticos, gomas, etc (Avellaneda, 2010).
- La presencia de enlaces dobles y oxígeno en la molécula de biodiesel provoca baja estabilidad de oxidación, es recomendable utilizar materiales de zinc o acero para almacenar el combustible (Herrera & Velez, 2008).

Al oxidarse con mayor rapidez que el diesel, provoca problemas de almacenamiento, ya que el biodiesel viejo se vuelve ácido y forma sedimentos (Lizana, 2008).

- Los costos de la materia prima son elevados y guardan relación con el precio internacional del petróleo. Dichos costos representan el 70% de los costos totales del biodiesel (Miranda Pérez, 2011).

## 2.5 Especificaciones técnicas del biodiesel

Con el fin de determinar la calidad del biodiesel, las especificaciones técnicas indican una serie de parámetros con sus respectivos valores límites. Dichos parámetros se describen a continuación (definiciones tomadas del RT CA 75.02.43:07):

- API (Gravedad API) a 15,56 °C

Función especial de la densidad relativa (gravedad específica) a 15,56 °C/15,56 °C (60°F/60°F), es la relación de la masa de un volumen igual de agua a la misma temperatura. Se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Gravedad API } (^{\circ}\text{API}) = \left( \frac{141,5}{d_{15,56^{\circ}\text{C}/15,56^{\circ}\text{C}}} \right) - 131,5$$

Donde:  $d_{15,56^{\circ}\text{C}/15,56^{\circ}\text{C}}$  = Densidad relativa a 15,56°C/15,56°C

- Ceniza sulfatada

Se trata del residuo remanente después de que la muestra ha sido carbonizada y subsecuentemente tratada con ácido sulfúrico, se calienta hasta sequedad y se lleva hasta peso constante.

Las cenizas son productos de materiales contenidos en el biodiesel, tales como jabones metálicos solubles, sólidos abrasivos ó catalizadores no eliminados en el proceso. Éstos últimos pueden provocar desgaste del inyector, bomba de inyección, pistón y anillos, y pueden formar depósitos en el motor. En el caso de los jabones metálicos solubles tienen un efecto menor en el desgaste (Ciria, 2010).

- Corrosión tira de cobre 3h, 50 °C

Es un ensayo cualitativo que se emplea para determinar el poder corrosivo de los productos derivados del petróleo, con base en el efecto que provocan sobre una pequeña tira metálica de cobre, luego de que la misma se ha mantenido sumergida en el producto bajo determinadas condiciones de prueba. Dicho ensayo indica la presencia o ausencia de

materiales que podrían causar problemas de corrosión sobre el equipo y los accesorios fabricados de cobre, latón o bronce (Ministerio de Economía Industria y Comercio, 1997).

- Densidad

Razón masa/volumen medida a una temperatura definida cuya unidad de medida es  $\text{kg/m}^3$ . Ésta indica en forma de gradiente, el contenido en energía del combustible, ya que mayores densidades indican mayor energía térmica y una economía de combustible más favorable (Ciria, 2010).

- Estabilidad a la oxidación, 110 °C

Dicha propiedad determina la vida de almacenamiento y la degradación potencial de un combustible durante su almacenamiento. Es de gran importancia ya que, la oxidación puede provocar aumentos en la viscosidad y la acidez, generar malos olores, taponar filtros y formar depósitos en la cámara de combustión; ésta se puede acelerar por factores como temperaturas elevadas, exposición a la luz o presencia de ciertos metales.

Relacionado a esta especificación, se tienen otras tres especificaciones orientadas a la estabilidad a la oxidación del biodiesel mediante, la imposición de restricciones al grado de insaturación de los metilésteres. Tales especificaciones son: índice de yodo, contenidos de metilésteres del ácido linolénico y de metilésteres poliinsaturados (Benjumea & Agudelo, 2009).

- Ésteres

Es el producto de la reacción completa entre un ácido graso y un alcohol.

- Glicerina libre

Se refiere al nivel de glicerina no enlazada presente en el biodiesel, principalmente, por una mala purificación de biodiesel. Lo cual puede causar problemas de depósitos en el inyector (Ciria, 2010).

- Glicerina total

Es la suma de la glicerina libre y la porción de glicerina de un aceite o grasa que no ha reaccionado o que ha reaccionado parcialmente.

Niveles bajos indican un alto grado de conversión del aceite o grasa, y se han formado gran cantidad de monoésteres (Ciria, 2010).

- Índice de cetano calculado

Representa una estimación del número de cetano (calidad de ignición) para combustibles destilados, calculados a partir de la densidad o gravedad API y de la temperatura de

destilación al obtener el 50 de fracción de volumen (% volumen) de evaporado, por medio de la fórmula.

- Número de cetano

Se trata de la fracción de volumen o porcentaje del volumen de n-hexadecano (cetano) en mezcla con 1-metil-naftaleno, que produce un combustible con la misma capacidad de ignición que una muestra. Físicamente el número de cetano representa el retardo de la ignición, es decir un mayor número de cetano implica un menor retardo de la autoignición del combustible.

Un bajo número de cetano conlleva a ruidos en el motor, prolongado retraso de la ignición y aumenta el peso molecular de la emisiones (Ciria, 2010).

- Número ácido

Valor que expresa la acidez de una sustancia, equivalente al número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos presentes en un gramo de sustancia.

- Punto de enturbiamiento

Es la menor temperatura en que se observa niebla o turbidez en la muestra, indicando el inicio de la cristalización de la misma, cuando es sometida a enfriamiento continuo.

- Punto de inflamación (“Flash point”)

Se trata de la menor temperatura a la cual el producto se vaporiza, en cantidad suficiente, para formar con el aire una mezcla capaz de inflamarse instantáneamente, cuando se le acerca una llama.

Dicho parámetro se determina, generalmente, para temas sobre seguridad, además, permite conocer si existe una cantidad excesiva de alcohol no reaccionado en el proceso de obtención, en el caso del biodiesel (Ciria, 2010).

- Agua y sedimentos

La presencia de agua y sólidos de desgaste en el combustible pueden llenar filtros y disminuir las propiedades de lubricidad. El biodiesel puede absorber hasta 40 veces más agua que el diesel (Ciria, 2010).

- Residuo de carbón

Indica la tendencia del combustible a formar depósitos carbonosos, en el caso del Diesel se suele utilizar el 10% que queda en la destilación. Para el Biodiesel se debe utilizar el 100% de la muestra ya que posee un perfil muy diferente de destilación (Ciria, 2010).

Con dicha especificación, también, se puede obtener información acerca de la calidad de purificación del biodiesel cuando se fabrica (glicerina libre y total) (Ciria, 2010).

- Número ácido

Indica el nivel de ácidos grasos, si posee un alto grado de acidez provocará una cantidad importante de depósitos y también se producirá mayor corrosión en el sistema (Ciria, 2010).

- Temperatura de destilación, temperatura equivalente atmosférica, 90% recuperado

Es un ensayo que consiste en vaporizar los productos derivados del petróleo, mediante la aplicación de calor y bajo determinadas condiciones de prueba, y su posterior condensación en una cámara, diferente a la de vaporización (Ministerio de Economía Industria y Comercio, 1997).

Dicho parámetro indica la temperatura máxima a la que se debe evaporar el combustible a unas condiciones de presión y temperaturas dadas. Según la norma ASTM D1160 el biodiesel a una temperatura de 360° C debe estar 90% destilado, y para el diesel 95%. Sin embargo, al ser biodiesel se debe realizar con una destilación al vacío como lo indica la norma para evitar su descomposición (Ciria, 2010).

- Viscosidad cinemática

Es el cociente de la viscosidad absoluta entre la densidad, expresada en  $\text{mm}^2/\text{s}$ . En cuanto a la viscosidad absoluta, es la medida de la resistencia de una sustancia al fluir o a la fuerza por unidad de área requerida para mantener el fluido a una velocidad constante en un espacio considerado.

Se debe buscar una viscosidad mínima, con el fin de evitar pérdidas de potencia y aportar características de lubricidad al sistema de combustible (Ciria, 2010).

### *2.5.1. Normas de especificaciones técnicas del biodiesel*

El uso de biodiesel en motores obliga a que éste sea de buena calidad, con el fin de garantizar el buen funcionamiento del motor. Para ello, es necesario medir las diferentes propiedades que establecen las normas internacionales y chequear que los valores obtenidos están dentro de los intervalos admisibles (Lizana, 2008).

Su uso como combustible y aditivo ha sido probado en Estados Unidos por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA), considerándolo como un combustible limpio, siempre y cuando sus características físico-químicas se encuentren dentro de las especificaciones de las normas europeas, la cual es la EN 14214 (Avellaneda, 2010).

En el caso de la región Centroamericana, las especificaciones físico-químicas que debe cumplir el biodiesel (B100), para poder ser utilizado o comercializado como carburante, se rige bajo el Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA) 75.02.43:07. El campo de aplicación del biodiesel incluye su utilización o comercialización como combustible, en motores de diésel diseñados o adaptados para utilizarlos en forma pura o como componente de la mezcla con el aceite combustible diésel especificado en dicho reglamento (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007).

En el Cuadro 2.5.1.1 se muestran las características físico-químicas exigidas para el Biodiesel (B100) según el Reglamento RTCA 75.02.43:07, el cual es una adaptación de las especificaciones que aparecen en las normas ASTM D 6751-07 y EN 14214:2003.

En el caso de la región centroamericana, cada país tendrá la potestad de definir si utiliza el biodiesel (B100) en motores diésel con lo cual debe cumplir con el RTCA 75.02.43:07 “*Biocombustibles. Biodiesel (B100) y sus Mezclas con aceite combustible diésel. Especificaciones*”. Sin embargo, el producto de la relación de mezcla de hasta un 0,05 de fracción de volumen (5% volumen) de Biodiesel (B100) con aceite combustible diésel, debe cumplir con el RTCA 75.02.43:06 “*Productos de Petróleo. Aceite Combustible Diesel. Especificaciones*” (Cuadro 2.5.1.2). Para mezclas con un porcentaje mayor al 5% de biodiesel, deben cumplir con las especificaciones establecidas por el Ente Nacional Competente de cada país miembro de la Región Centroamericana (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007).

**Cuadro 2.5.1.1.** Especificación de calidad para el Biodiesel (B100) <sup>A</sup> según RTCA 75.02.43:07 (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007).

| Características                                       | Unidad                         | Método de Análisis        | Valores                 |
|---|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Aditivos  | --                             | --                        | Reportar <sup>B</sup>   |
| Contenido de ésteres                                  | Fracción de masa<br>(% masa)   | EN 14103                  | 0,965 (96.5)<br>mín.    |
| Gravedad API a 15,56 °C<br>(60 °F) o densidad a 15 °C | ° API<br>kg/m <sup>3</sup>     | ASTM D-287<br>ASTM D-1298 | Reportar                |
| Estabilidad a la oxidación,<br>110 °C                 | H                              | EN 14112                  | 6,0 mín.                |
| Punto de inflamación<br>(“Flash point”)               | °C                             | ASTM D 93                 | 130,0 mín. <sup>C</sup> |
| Agua y sedimentos                                     | Fracción de<br>volumen (% vol) | ASTM D 2709               | 0,00050<br>(0,050) máx. |
| Viscosidad cinemática a<br>40 °C                      | mm <sup>2</sup> /s             | ASTM D 445                | 1,9-6,5 <sup>D</sup>    |

**Cuadro 2.5.1.1. (Continuación)** Especificación de calidad para el Biodiesel (B100) <sup>A</sup> según RTCA 75.02.43:07 (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007).

| Características  | Unidad                       | Método de Análisis | Valores                 |
|--|------------------------------|--------------------|-------------------------|
| Ceniza sulfatada   | Fracción de masa<br>(% masa) | ASTM D 874         | 0,00020<br>(0,020) máx. |
| Contenido de azufre total <sup>E</sup>   | mg/kg                        | ASTM D 5453        | 15 máx.                 |
| Corrosión tira de cobre 3h,<br>50 °C   | --                           | ASTMD 130          | N° 3 máx.               |
| Número de cetano   | --                           | ASTM D 613         | 47 mín.                 |
| Punto de enturbamiento <sup>F</sup>  | °C                           | ASTM D 2500        | Reportar                |
| Residuo de carbón <sup>G</sup>   | Fracción de masa<br>(% masa) | ASTM D 4530        | 0,00050<br>(0,050) máx. |
| Número ácido   | mg KOH/g                     | ASTM D 664         | 0,50 máx.               |
| Glicerina libre  | Fracción de masa<br>(% masa) | ASTM D 6584        | 0,00020<br>(0,020)      |
| Glicerina total  | Fracción de masa<br>(% masa) | ASTM D 6584        | 0,00240<br>(0,240) máx. |
| Contenido de fósforo   | Fracción de masa<br>(% masa) | ASTM D 4951        | 0,00001<br>(0,001) máx. |
| Temperatura de destilación,<br>temperatura equivalente<br>atmosférica, 90%<br>recuperado | °C                           | ASTM D 1160        | 360 máx.                |
| Sodio (NA) y Potasio (K)<br>combinados   | mg/kg                        | EN 14538           | 5 máx.                  |
| Calcio (Ca) y magnesio<br>(Mg)   | mg/kg                        | EN 14538           | 5 máx.                  |

<sup>A</sup> Si para cumplir condiciones especiales de operación de equipos que requieran, por razones técnicas, especificaciones de calidad diferentes a las indicadas en esta tabla, el Ente Nacional Competente podrá autorizar mediante resolución razonada, la modificación de las mismas.

<sup>B</sup> La información que se debe presentar para cada aditivo que se agregó a este producto es la siguiente:

- Hoja de Datos de Seguridad del Material (“Material Safety Data Sheet”)
- Proporción agregada del aditivo (mezcla)

- Propiedad del producto que el aditivo genera o mejora en el mismo, ejemplo: antioxidante, biocida, etc.; Para una completa información sobre contaminación microbiana referirse a la Guía ASTM D 6469.

Esta información debe ser proporcionada al Ente Nacional Competente, cada vez que se cambia el aditivo.

<sup>C</sup> Todo resultado fuera del valor especificado hace obligatorio realizar la determinación de contenido de alcohol mediante la norma EN 14110 y el resultado debe ser 0,0020 fracción masa (0,20% masa) máximo.

<sup>D</sup> El límite superior de viscosidad cinemática de 6.5 mm<sup>2</sup>/s, es más alto que el del Diesel base petróleo y debe ser tomado en cuenta cuando sea utilizado para mezcla.

<sup>E</sup> El B100 es esencialmente libre de azufre.

<sup>F</sup> El punto de enturbamiento de Biodiesel es generalmente más alto que el del Diesel base petróleo y debe ser tomado en cuenta cuando sea utilizado para mezcla.

<sup>G</sup> El residuo de carbón debe ser obtenido del 100% de la muestra.

**Cuadro 2.5.1.2.** Especificación de calidad para el aceite combustible diesel según el reglamento RTCA 75.02.17:06 (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007).

| Características                            | Unidad        | Método de Análisis (ASTM) | Valores                        |
|--|---------------|---------------------------|--------------------------------|
| Apariencia                                 | ---           | D-4176                    | Claro y brillante <sup>a</sup> |
| Aditivos                                   | ---           | ---                       | Reportar <sup>b</sup>          |
| Color ASTM                                 | ---           | D-1500                    | Reportar                       |
| Índice de cetano calculado                 | ---           | D-976                     | 45 mín.                        |
| Número de cetano <sup>c</sup>              | ---           | D-613                     | 45 mín.                        |
| Corrosión tira de cobre, 3h, 50 °C         | ---           | D-130                     | No. 2 máx.                     |
| Contenido de cenizas                       | Fracción masa | D-482                     | 0,01 máx.                      |
| Contenido de azufre total                  | Fracción masa | D-129                     | 0,50 máx. <sup>d</sup>         |
| Residuo de carbón Conradson en 10% residuo | Fracción masa | D-189                     | 0,10 máx.                      |

**Cuadro 2.5.1.2. (Continuación)** Especificación de calidad para el aceite combustible diesel según el reglamento RTCA 75.02.17:06 (COMEX, MINAE, & MEIC, 2007).

| Características                                   | Unidad                          | Método de Análisis (ASTM) | Valores                            |
|---|---------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| Residuo de carbón Ramsbottom en 10% residuo       | Fracción masa                   | D-524                     | 0,13 máx.                          |
| Agua y sedimentos                                 | Fracción volumen                | D-2709                    | 0,05 máx.                          |
| Punto de inflamación (Flash Point)                | °C                              | D-93                      | 52 mín.                            |
| Gravedad API a 15,56 °C (60°F) o densidad a 15 °C | °API<br>kg/m <sup>3</sup>       | D-287<br>D-1298           | Reportar                           |
| Punto de escurrimiento                            | °C                              | D-97                      | Reportar                           |
| Punto de enturbamiento                            | °C                              | D-2500                    | 10 máx. <sup>e</sup><br>(ver nota) |
| Viscosidad cinemática a 40 °C                     | mm <sup>2</sup> /s <sup>f</sup> | D-445                     | 1,9 - 4,1                          |
| Destilación:                                      |                                 |                           |                                    |
| 10% recuperados                                   | °C                              |                           | Reportar                           |
| 50% recuperados                                   | °C                              | D-86                      | Reportar                           |
| 90% recuperados                                   | °C                              |                           | 360 máx.                           |
| Punto final de ebullición                         | °C                              |                           | Reportar                           |
| Aromáticos  | Fracción volumen                | D-1319                    | Reportar <sup>g</sup>              |

<sup>a</sup> Si el producto cumple con los valores establecidos en este reglamento, se considerará apto para la venta aún cuando su apariencia no sea claro y brillante.

<sup>b</sup> La información que se debe presentar para cada aditivo que se agregó a este producto es la siguiente:

- Hoja de Datos de Seguridad del Material (“Material Safety Data Sheet”)
- Proporción agregada del aditivo (mezcla)
- Propiedad del producto que el aditivo genera o mejora en el mismo, ejemplo: antiespumante, antioxidante, detergente, etc.

Si se mantiene la fuente de suministro, la información se debe proporcionar únicamente una vez, pero debe informar al Ente Nacional Competente, cada vez que éste cambia de aditivo y también cuando se cambia la fuente de suministro.

<sup>c</sup> Si el valor del índice de cetano calculado es menor a 45 se debe realizar la prueba del número de cetano.

<sup>d</sup> **Nota para todos los países:** con relación al contenido de azufre se establece que cada país debe aplicar para este parámetro lo dispuesto en su legislación nacional. El valor máximo permisible es 0,50 fracción masa (% masa), salvo que la legislación nacional vigente de cada país establezca valores inferiores”.

<sup>e</sup> **Nota por limitación climática para Guatemala:** en relación al punto de enturbamiento, se acordó en mantener en 10 °C máximo para Costa Rica, El Salvador, Honduras y Nicaragua. Para Guatemala, debido a sus condiciones climáticas y geográficas, se fija el punto de enturbamiento en un máximo de 0 °C.

f  $1 \text{ mm}^2/\text{s}=1 \text{ cSt}$ .

<sup>g</sup> Reportar indicando el resultado obtenido de acuerdo al método, por un período de un año y evaluar en los siguientes tres meses, con el propósito de definir si se mantiene reportar o se define un valor numérico.

**Nota 1:** Los métodos ASTM indicados son los aprobados como métodos árbitros. Otros métodos aceptables se indican en el numeral 8.

**Nota 2:** Para los casos de Reportar debe indicarse el resultado obtenido de acuerdo al método.

**Nota 3:** Para generación termoeléctrica podrá utilizarse el Aceite Combustible Diesel o Diesel2-GT. El Diesel 2 –GT debe cumplir las especificaciones correspondientes a la norma ASTM D-2880 vigente y sus contenidos máximos deben ser: 0,50 fracción masa (% masa) de azufre total, 0,5 mg/kg de Plomo y 0,5 mg/kg de Vanadio. El Diesel 2-GT no debe ser utilizado como combustible en vehículos automotores.

**Nota 4:** Los resultados se deben reportar con el número de cifras decimales que indica cada método y no necesariamente con el número de decimales que aparecen en esta tabla de especificaciones.

### 2.5.2. Comparación de especificaciones entre el diesel y el biodiesel

A partir del RTCA 75.02.43:06 “*Productos de Petróleo. Aceite Combustible Diesel. Especificaciones*” y del RTCA 75.02.43:07 “*Biocombustibles. Biodiesel (B100) y sus Mezclas con aceite combustible diésel. Especificaciones*”, en el Cuadro 2.5.2.1 se realiza una comparación entre las especificaciones para el uso de diesel y de biodiesel, de las cuales las que difieren en mayor manera van a ser las causantes de la mayor parte de los problemas asociados al uso de biocombustibles.

**Cuadro 2.5.2.1.** Especificaciones para el uso del Diesel y el Biodiesel (Ciria, 2010).

| <b>Parámetro</b>                 | <b>Norma</b>                      | <b>Unidades</b>   | <b>UNE EN 590*<br/>Diesel #2</b> | <b>Límite<br/>CEN/TC 19**<br/>Biodiesel</b> |
|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|---|
| Densidad<br>(15°C)               | EN ISO 12185                      | g/cm <sup>3</sup> | 0,820-0,845                      | 0,860-0,900                                 |
| Viscosidad<br>Cinemática<br>40°C | EN ISO 3104                       | cSt               | 2,0-4,5                          | 3,5-5,0                                     |
| Punto<br>Inflamación             | EN 22719<br><i>ISO/CD 3679</i>    | °C                | 55 min                           | 101 min                                     |
| Azufre<br>Residuo                | EN ISO 14596                      | ppm               | 350 máx.                         | 10 máx.                                     |
| Carbonoso<br>(10%)               | EN ISO 10370                      | %                 | 0.30 máx.                        | 0.30 máx.                                   |
| Contaminación<br>Total           | EN 12662                          | ppm               | 24 máx.                          | 24 máx.                                     |
| Agua                             | EN ISO 12937                      | ppm               | 200 máx.                         | 500 máx.                                    |
| Corrosión al<br>cobre            | EN ISO 2160                       | --                | Clase 1                          | Clase 1                                     |
| Cenizas<br>Sulfatadas            | EN ISO 6245<br><i>ISO 3987</i>    | %                 | 0,01 máx.                        | 0,02 máx.                                   |
| Estabilidad<br>Oxidación         | EN ISO 12205<br><i>prEN 14112</i> | mg/l              | 25 máx.                          | 6h min.                                     |
| Número de<br>cetano              | EN ISO 5165                       | -                 | 51 min.                          | 51 min.                                     |
| Índice de cetano                 | EN ISO 4264                       | -                 | 46 min.                          |   |

\*Límites Julio 2000

\*\*Límites Mayo 2001

Lo mostrado en el Cuadro 2.5.2.1 indica que la densidad y la viscosidad cinemática aumentan notablemente respecto al diésel. Además el biodiesel es favorable respecto al índice de cetano, relacionado con el funcionamiento de los motores. En el caso de la destilación no se le da demasiada importancia porque la mezcla de metiléster posee un intervalo muy estrecho (Ciria, 2010).

En temas de seguridad, el punto de inflamación es muy superior al del diesel, asegurando un manejo mucho más seguro en el manipuleo y almacenaje. El biodiesel no contiene azufre y el poder calorífico no se modifica notablemente, aunque es menor en el biodiesel (Ciria, 2010).

## CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO

### LINEAMIENTOS SOBRE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

#### 3.1 Materia Prima

Las materias primas más frecuentes para la producción de biodiesel son los aceites de las oleaginosas de producción mundial, tales como colza, girasol, soja y palma africana, aunque también se están experimentando numerosas fuentes alternativas como son los aceites de fritura reciclados y las grasas animales. Además hay una gran expectativa por lo que puedan ofrecer especies exóticas características de cada región, como son la *Jatropha* o las algas, entre muchas otras (Avellaneda, 2010).

Según la OW (Oil World), los aceites vegetales más utilizados para la producción de biodiesel y que se producen en mayor cantidad, son: el aceite de soja con alrededor de un 30% de la producción mundial, seguido del aceite de palma, el de colza y el de girasol (Hilbert, 2006).

- Aceite de palma (*Elaeis guineensis*)

La palma africana es originaria del Golfo de Guinea (África Occidental). Tarda entre 2 y 3 años para empezar a producir frutos y puede hacerlo durante más de 25 años (Avellaneda, 2010).

El aceite de palma es un alimento natural que se extrae de las semillas y su fruto sin necesidad de disolventes químicos, por lo que se reduce el riesgo de contaminación por residuos. En cuanto a los ácidos grasos no saturados, se compone de alrededor del 40% de ácido oleico (monosaturado), 10% de ácido linoleico (no polisaturado), 44% de ácido palmítico (saturado) y 5% de ácido esteárico (saturado). Posee un contenido glicérico sólido alto que lo hace semisólido normalmente (Avellaneda, 2010).

En cuanto a la cantidad de aceite a obtener, se puede obtener hasta el 25%, en peso de la fruta, de aceite de palma y 5% de aceite de palmiste, esta cantidad es mayor que la cantidad producida por cualquiera otra fuente de aceite vegetal. Después de la extracción, se obtienen dos productos del aceite crudo: la oleína (líquida) utilizada principalmente como comestible, y la estearina (sólida) utilizada en la industria de cosméticos, jabones y detergentes (Avellaneda, 2010).

En cuanto a la calidad del biodiesel a partir de aceite de palma, se puede decir que posee un alto número de cetano, lo cual indica una excelente calidad de ignición. Los valores reportados en la literatura de índices de cetano para el biodiesel de palma son de 42 y 62, superando valores del diésel puro y biodiesel de otras materias primas. La norma ASTM D613 y la EN ISO 5165 exigen un número de cetano mínimo de 51 (Avellaneda, 2010).

En cuanto a las desventajas del uso del aceite crudo de palma, se encuentra el alto valor de todas las propiedades de flujo frío del combustible, como el punto de nube (temperatura a la cual se empiezan a formar cristales en el combustible), el punto de escurrimiento (Pour point) y el punto de obstrucción de filtro frío (POFF).

El punto de nube del biodiesel de palma, por ejemplo, es de alrededor de 18 °C, lo que limita su uso como combustible puro en lugares sometidos a bajas temperaturas (Avellaneda, 2010). Lo anterior se asocia a la naturaleza química de los ácidos grasos esterificados, ya que son en gran proporción saturados.

### **3.2 Descripción del proceso**

El proceso de producción de biodiesel se basa en una reacción de transesterificación, la cual es relativamente simple de llevar a cabo. Otro método diferente a la transesterificación es la esterificación, pero ambas poseen potenciales reacciones paralelas de hidrólisis y saponificación (Drapcho & Phu Nhuam, 2008).

La reacción de transesterificación consiste en la reacción de un triglicérido con un alcohol además de un catalizador. El alcohol a utilizar puede ser metanol y etanol, los cuales producen altos rendimientos, utilizando NaOH y KOH como catalizador, en catálisis homogénea con un tiempo de de 1 hora y usando una concentración de 1% en peso de catalizador y una relación molar de alcohol/aceite entre 4:1 y 9:1. Se puede utilizar un poco de catalizador adicional para neutralizar los ácidos grasos libres, si existen basados en la titulación (Drapcho & Phu Nhuam, 2008).

A continuación se detalla el proceso de producción de biodiesel paso a paso:

#### *3.2.1. Pre tratamiento*

Antes de la transesterificación es importante realizar una serie de pasos de refinación al aceite, con el fin de remover impurezas como lo son fosfatos, ácidos grasos libres, ceras, tocoferoles o colorantes, los cuales pueden impedir la reacción. A continuación se mencionan una serie de pasos para el pretratamiento:

- Desgomado: se utiliza para remover fosfatos, los cuales promueven la acumulación de agua en el producto y aumenta el consumo del catalizador. El tratamiento consiste en agregar agua a (60-90)°C y subsecuentemente una centrifugación. Para fosfato que no pueden ser hidratados, se puede utilizar soluciones ácidas.
- Desacidificación: se realiza usualmente por una simple neutralización con base, a menudo se utiliza la fase alcalina de la glicerina de una transesterificación anterior. Otras alternativas consisten en remover los ácidos grasos libres vía destilación o por extracción con varios solventes.
- Blanqueo y desodorización: el blanqueo se puede realizar por adsorción con sílica gel o carbón activado. Las sustancias olorosas pueden ser removidas por destilación al vapor.
- Deshidratación: la remoción del agua en el aceite se puede realizar por destilación bajo presión reducida o haciendo pasar una corriente de nitrógeno a través del material graso (Mittelbach & Remschmidt, 2044).

### 3.2.2. Sistema de reacción (Transesterificación)

Existen diferentes métodos para producir biodiesel, el más común es la transesterificación catalítica de aceites vegetales con un alcohol de cadena corta, ya sea metanol o etanol, obteniendo glicerina como subproducto. La transesterificación ha sido bien estudiada y establecida, utilizando principalmente el ácido sulfúrico e hidróxido de sodio como catalizadores. Sin embargo, ambos sistemas catalíticos poseen problemas tecnológicos, ya que el ácido se asocia con la corrosión y el básico con la formación de jabones como productos paralelos. Dichos subproductos forman una emulsión del jabón con el glicerol y el biodiesel, especialmente si se utiliza etanol (Suárez & Rubim, 2008).

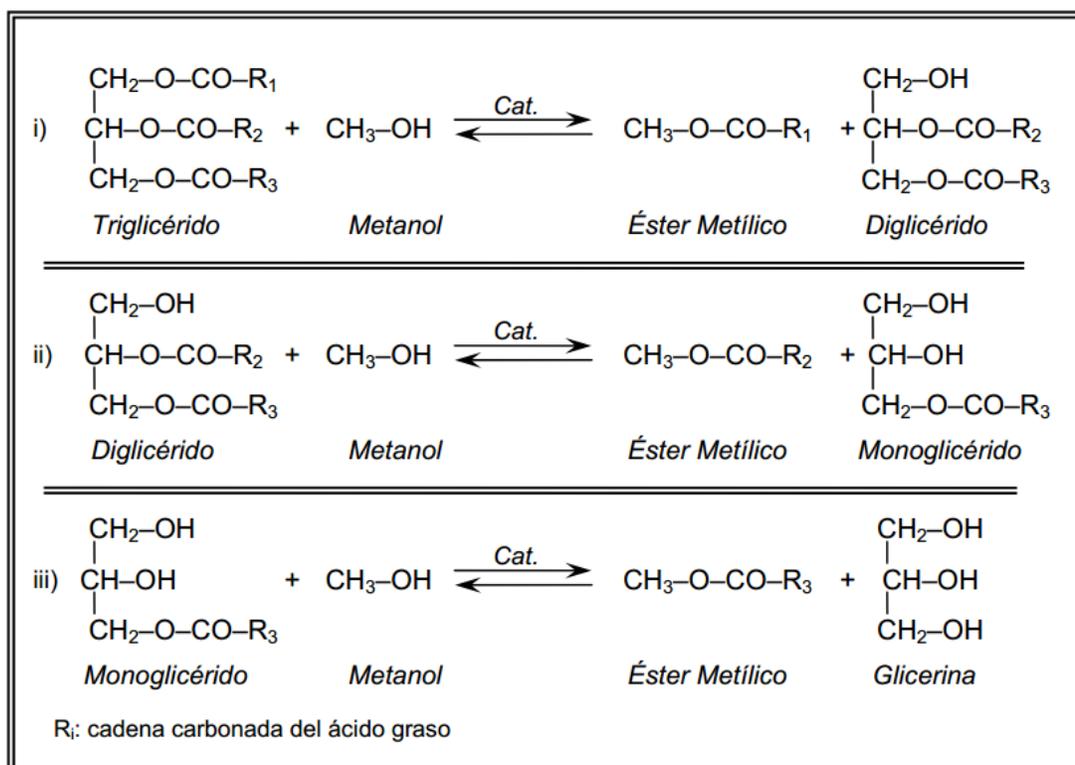
La Figura 3.2.2.1 muestra que la presencia de los triglicéridos junto a un alcohol, provocan la transesterificación, reacción bien conocida y descrita como hidrólisis alcalina.

Por lo tanto, la reacción de transesterificación consiste en la reacción de un lípido con un alcohol, produciéndose un éster y un subproducto (glicerina); es una secuencia de tres reacciones reversibles y consecutivas, en donde participan los monoglicéridos y los diglicéridos con los intermediarios ya que pasa de ser triglicérido a diglicérido, luego a monoglicérido para finalmente convertirse en glicerina.



costosa comparada con la ácida u otros tipos de catalizador. Entre los catalizadores básicos más utilizados se encuentran el NaOH y el KOH, ya que presentan altas conversiones a condiciones moderadas y tiempos de reacción cortos, además son menos corrosivos para los equipos industriales y requieren pequeños volúmenes de alcohol, lo que se traduce a reactores económicos y de menor tamaño (Avellaneda, 2010).

En el caso de la catálisis homogénea ácida, se puede utilizar ácidos fuertes como el sulfúrico, el aquilbenceno sulfónico, el tifloruro de bromo, entre otros. De esta manera se pueden obtener rendimientos similares a la catálisis alcalina, sin embargo, la reacción es mucho más lenta, requiere un mayor exceso de alcohol y se debe conducir bajo condiciones de presión y temperaturas más elevadas (Benjumea & Agudelo, 2009).



**Figura 3.2.2.2.** Representación esquemática de las etapas de la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol (Aliseda M., 2002).

### 3.2.2.2. *Catálisis Heterogénea*

En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de la mezcla de reacción. El catalizador se puede separar fácilmente de los productos y reutilizarse en el proceso, lo cual facilita la purificación del biodiesel, el glicerol y el tratamiento de los efluentes del proceso (Miranda Pérez, 2011).

El mecanismo consiste en la absorción de al menos un reactivo (quimiosorbido) para que sea fragmentado de manera que reaccione inmediatamente. Por lo anterior, resulta ser más específica que la homogénea, al ser la velocidad función de la superficie específica total del catalizador (Miranda Pérez, 2011).

Sin embargo, una de las desventajas de los catalizadores heterogéneos básicos es la tendencia a desactivarse fácilmente en presencia de ácidos grasos libres (FFA) (García & García, 2006).

Entre los catalizadores heterogéneos se encuentran las hidrotalcitas, carbonato de calcio, óxidos de estaño, magnesio y zinc, entre otros. Esta catálisis sólo requiere la evaporación del metanol por lo tanto no produce efluentes residuales, y se obtiene una glicerina pura sin contaminantes. A pesar de ello, posee un elevado costo ya que se deben mantener elevadas condiciones de temperatura y presión, además grandes volúmenes de alcohol (Avellaneda, 2010).

### 3.2.3. *Sistema de separación*

Luego de la transesterificación es necesario separar y remover la glicerina, lo cual ocurre de manera espontánea por sedimentación gracias a las diferencias de densidad. Dicho proceso requiere de períodos largos de asentamiento, aproximadamente 18 horas, para realizar una decantación posterior. Una forma de acelerar el proceso consiste en utilizar centrifugación, pero podría elevar costos. También, con el fin de favorecer al proceso de separación se podría tratar la mezcla con ácidos débiles para descomponer jabones y reducir efectos emulsificantes (Corrales, 2008).

En cuanto al metanol, puede actuar como solvente entre las fases metiléster y glicerol, lo cual provocaría una separación más lenta. Aún así, no es recomendable remover el alcohol del sistema antes de la separación, ya que la transesterificación se podría revertir, incrementando la concentración de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos en el sistema reaccionante (Benjumea & Agudelo, 2009). El exceso de metanol utilizado se puede recuperar por medio de una destilación flash para luego ser reutilizado.

### 3.2.4. Sistema de purificación

El biodiesel producido se puede purificar de diferentes maneras, una de ellas consiste en el intercambio iónico para eliminar residuos de sodio o potasio y restos de glicerina. Además, en caso de que exista una cantidad excesiva de mono, di y triglicéridos, se requerirá de una esterificación o transesterificación adicional, hasta que los niveles de dichos compuestos sean aceptables según la norma ASTM, específicamente para la glicerina libre y glicerina total (Drapcho & Phu Nhuam, 2008). Si se requiere un producto de mayor pureza, en algunas industrias se procede a la destilación del biodiesel, asegurando un producto libre de glicerina y sales (Lizana, 2008).

- *Resinas de intercambio iónico*

La función de la resina de intercambio iónico es principalmente la eliminación de sodio y potasio mediante un mecanismo de intercambio iónico, y además la eliminación de glicerina por un proceso de adsorción.

La adsorción se da por la alta polaridad que posee la molécula de glicerol la cual prefiere el ambiente polar de la resina versus la fase no polar del biodiesel. El punto de quiebre de la glicerina se puede medir mediante la determinación regular del contenido de metanol utilizando métodos de ensayo como el ASTM D-6584 o el EN 14105 (HASS and ROHM, 2009).

De la misma manera, se puede determinar el punto de quiebre iónico donde es removido el sodio o potasio del biodiesel mediante el mecanismo de intercambio iónico. Los puntos de quiebre de los mecanismos mencionados (adsorción e intercambio iónico) son independientes el uno del otro y depende del nivel de impurezas en el flujo del biodiesel.

La regeneración en caso de la adsorción se puede llevar a cabo con metanol, ya que la alta polaridad del metanol permite la desorción desde la resina. La regeneración se puede realizar las veces que sea necesario pero la capacidad de ésta irá disminuyendo con el tiempo. Luego de la regeneración se deja reposar la resina con biodiesel purificado al menos una hora antes de volver a utilizarla.

En el caso del intercambio iónico para la eliminación de sales y jabones, se da mediante el intercambio con hidrógeno ( $H^+$ ), por lo cual se puede regenerar con ácidos como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico en las concentraciones indicadas en la ficha técnica de la resina (Purolite, 2007)

La industria ofrece resinas para la purificación de biodiesel, entre las cuales se encuentran las resinas PUROLITE® PD206 y la AMBERLITE BD10 dry. La primera de ellas es un medio purificador formulado especialmente para la remoción

de co-productos remanentes después de la transesterificación para producir biodiesel. (Purolite, 2013).

### **3.3 Seguridad en la producción de biodiesel**

Es indispensable mantener las medidas de seguridad en la operación de la planta ya que se trabaja con sustancias que pueden llegar a ser tóxicas e inflamables como lo es el biodiesel. Entre las principales recomendaciones se tiene:

- Capacitación de los empleados para el manejo de productos químicos, en el caso de la correcta interpretación de las especificaciones sobre seguridad de las sustancias, fichas internacionales de seguridad química y las técnicas de primeros auxilios.
- Proporcionar a los trabajadores el equipo de protección personal (EPP) necesario.
- Garantizar una adecuada circulación del aire para reducir la concentración de disolventes.
- Llevar a cabo el mantenimiento preventivo que ayude a reducir el riesgo de quemaduras debido al contacto con las tuberías conductoras de vapor y todas las superficies calientes.
- Mantener la concentración de compuestos orgánicos volátiles (COV) en el aire por debajo del 10% de los límites explosivos inferiores.
- Prevenir fugas y vertido de aceites en la planta
- Controlar la temperatura de punto de inflamación de las sustancias producidas.
- Implementar medidas de control y prevención de incendios y autoignición durante el almacenamiento y manejo de catalizadores.
- En cuanto a los riesgos físicos, se debe prevenir caídas provocadas por suelos y escaleras resbaladizos, o no aptas para la planta (Grupo del Banco Mundial, 2007).

## **CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA**

### **OPERACIÓN DEL MÓDULO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

#### **4.1. Producción de biodiesel en la planta de RECOPE S.A.**

##### 4.1.1. Diagrama de flujo del proceso de producción de biodiesel

En la Figura 4.1.2.1 se muestra el diagrama de flujo para la producción de biodiesel de la planta piloto suministrado por la empresa diseñadora de la planta

El proceso inicia en el equipo C-101 el cual se encarga de calentar el agua utilizada para calentar el aceite en el tanque TA-101 mediante la bomba C-103. Una vez que el aceite se encuentra líquido éste se traslada al reactor R-101, para luego agregar el catalizador y el alcohol. El reactor posee un controlador automático de temperatura (TC) el cual es configurado según las condiciones de operación requeridas, en caso de requerir aumentar la temperatura se utiliza el C-101 cambiando la configuración de las llaves de la planta.

Una vez dada la reacción, se traslada el producto al decantador (D-101) en el cual se deja reposar por aproximadamente 24 horas. La separación de fases permitirá que el biodiesel permanezca en la parte superior y la glicerina en la inferior. Por lo tanto, la glicerina se desechará abriendo la purga del decantador.

El biodiesel se extraerá mediante una bomba (P-101) hacia los tanques de balance (TB-101 y TB-102) donde será almacenado para luego ser purificado en la torre de lavado iónico (I-101 ó I-102).

Al obtener el biodiesel purificado se toma una muestra de aproximadamente un litro para realizar los análisis de calidad. En el caso de la glicerina y demás desechos producidos, se almacenan en estaciones y luego son proporcionados a una empresa dedicada a la gestión de este tipo de residuos.

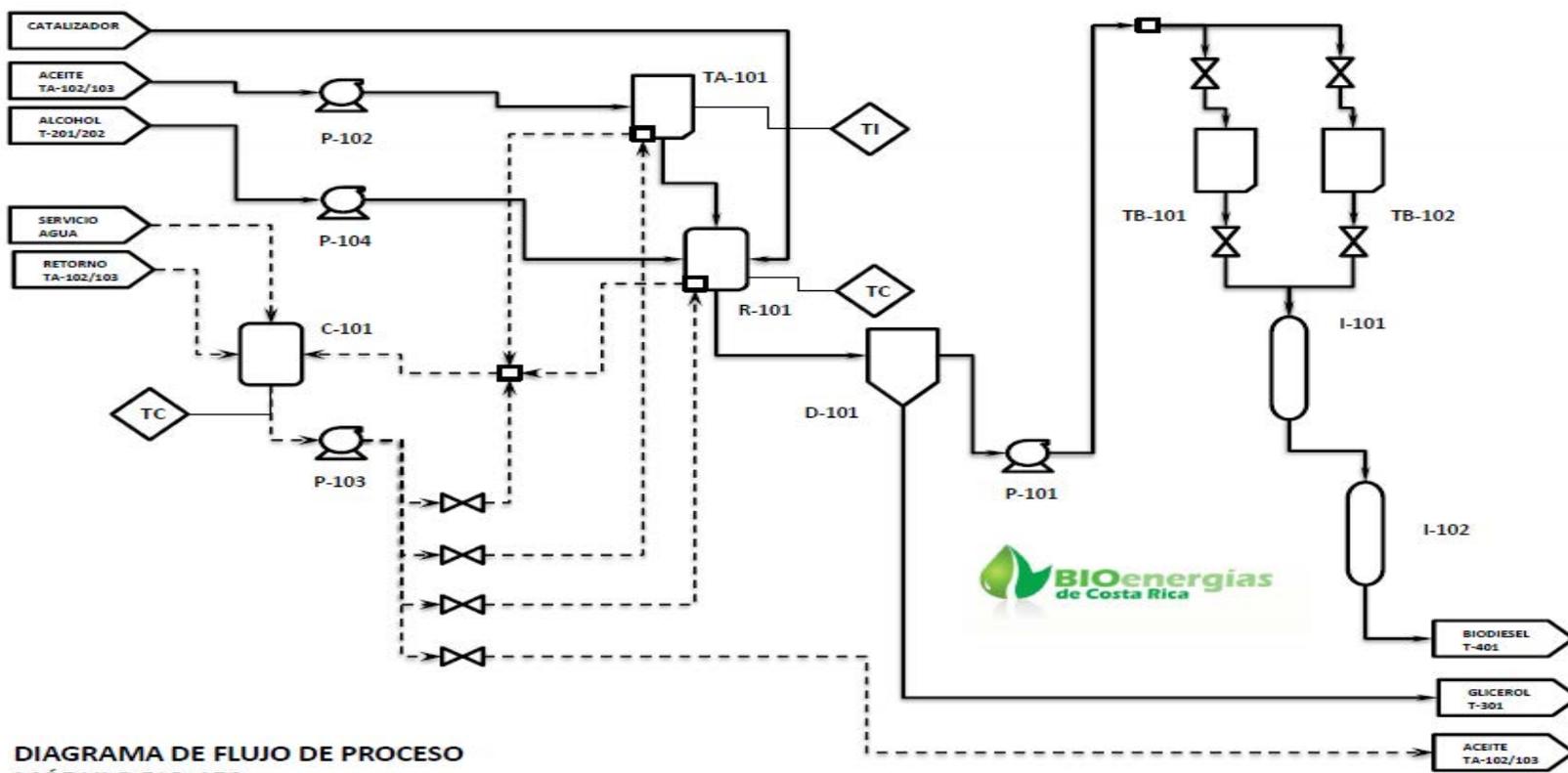


DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO  
MÓDULO BIO-150  
VERSIÓN: JUNIO 2012

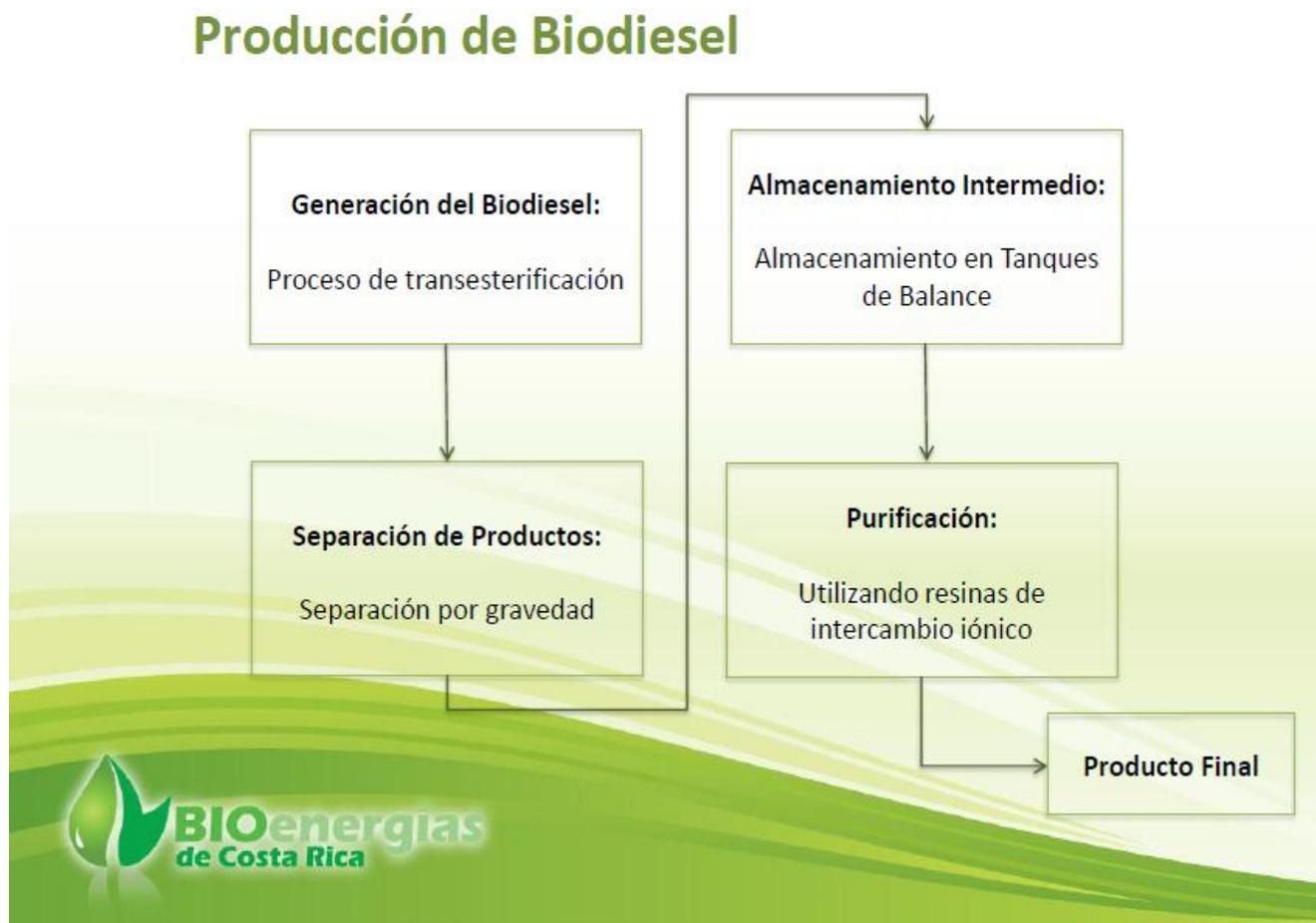
Figura 4.1.2.1. Diagrama de flujo de proceso del módulo de producción de biodiesel (Bioenergías de Costa Rica, 2012)

| NOMENCLATURA | DESCRIPCIÓN                                 |
|--------------|---|
| TA-101       | Tanque almacenamiento interno de aceite     |
| TA-102       | Tanque almacenamiento exterior de aceite 1  |
| TA-103       | Tanque almacenamiento exterior de aceite 2  |
| T-201        | Tanque almacenamiento exterior de alcohol 1 |
| T-202        | Tanque almacenamiento exterior de alcohol 2 |
| T-301        | Tanque almacenamiento exterior de glicerol  |
| T-401        | Tanque almacenamiento exterior de biodiesel |
| P-101        | Bomba trasiego biodiesel en módulo          |
| P-102        | Bomba trasiego aceite en módulo             |
| P-103        | Bomba trasiego líquido de calentamiento     |
| P-104        | Bomba trasiego alcohol externo              |
| C-101        | Concentrador Energético                     |
| R-101        | Reactor tipo tanque agitado                 |
| D-101        | Decantador Glicerol-Biodiesel               |
| TB-101       | Tanque de Balance 1                         |
| TB-102       | Tanque de Balance 2                         |
| I-101        | Torre Lavado Iónico 1                       |
| I-102        | Torre Lavado Iónico 2                       |
| TI           | Indicador de temperatura                    |
| TC           | Controlador de Temperatura                  |

**Figura 4.1.2.1(Continuación).** Diagrama de flujo de proceso del módulo de producción de biodiesel (Bioenergías de Costa Rica, 2012).

#### 4.2.1. Descripción del proceso de la planta de producción de biodiesel

En la Figura 4.2.1.1 se muestra un esquema generalizado de la producción de biodiesel en la planta experimental de RECOPE ubicada en El Alto de Ochomogo. El proceso consiste en 4 etapas de producción:



**Figura 4.2.1.1.** Descripción del proceso de la planta de producción de biodiesel (Bioenergías de Costa Rica, 2012).

- Generación del Biodiesel: Proceso de transesterificación

Las condiciones de operación para la generación de biodiesel se muestran en el Cuadro 4.2.1.1, su proceso de producción se detalla a continuación.

**Cuadro 4.2.1.1.** Condiciones de operación determinadas por RECOPE S.A. para el procesamiento de aceite crudo de palma ácido en su planta experimental.

| Propiedad                            | Valor                                |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Volumen Aceite (L)                   | 34                                   |
| Volumen Metanol (L)                  | 9                                    |
| Relación Alcohol-Aceite              | 6:1                                  |
| Masa de Hidróxido de potasio KOH (g) | 700-750 (según la acidez del aceite) |
| Temperatura de reacción (°C)         | 40-42                                |
| Agitación (rpm)                      | 300-350                              |
| Tiempo de reacción (min)             | 30                                   |

#### *Calentamiento del aceite*

En primera instancia, es necesario calentar el aceite de palma hasta que se encuentre en estado líquido, con el fin de que pueda ser bombeado hasta el reactor. Para ello primero se debe llenar el tanque de calentamiento, asegurándose que todas las válvulas se encuentre en la configuración debida. Una vez lleno se procede a calentar el agua ajustando la temperatura deseada en el módulo de control.

Una vez realizado esto, se conecta una manguera de la parte inferior del tanque de calentamiento a la parte inferior del serpentín y otra manguera desde la parte superior del serpentín a la parte superior del tanque, se enciende la bomba (bomba de agua) y el agua recirculará a través del serpentín hasta que el aceite se caliente.

#### *Traslado del aceite desde el recipiente hasta el reactor*

Una vez que el aceite se encuentre líquido, se bombea (bomba de aceite) al reactor 34 litros de aceite asegurándose que la llave de salida del reactor esté cerrada. Una vez que el volumen requerido esté cerca de alcanzarse, se retira la manguera del recipiente de aceite y se enciende la bomba de nuevo con el fin de eliminar residuos de la bomba y manguera.

Una vez realizado esto, se abre el suministro de calor del reactor y se calienta el aceite hasta que el sistema indique 37 °C-38 °C y se programa una agitación de 600 rpm.

#### *Preparación del metóxido*

Se debe preparar el metóxido a utilizar en la reacción, para ello se pone a reaccionar 6 litros de metanol con aproximadamente 700-750 gramos de KOH. La cantidad de catalizador se determinó experimentalmente previamente por la empresa para un lote de

aceite en específico; para calcular la cantidad exacta se debe averiguar la cantidad de KOH necesario para neutralizar el aceite (lo cual se realiza mediante una determinación de ácidos grasos) y luego se le agrega un 30% más, lo cual funcionará como catalizador.

Luego, la reacción se llevará a cabo por aproximadamente 60 minutos en un recipiente cerrado. Luego se agregan otros 3 litros de metanol y se agita suavemente. En esta etapa es imprescindible seguir todas las normas de seguridad correspondientes ya que se trata de una reacción muy exotérmica.

### *Reacción de transesterificación*

Se agrega el metóxido al reactor a flujo constante, se baja la agitación a 300 rpm, se regula la temperatura a 40 °C, y se deja reaccionar por 30 minutos.

Luego de los 30 minutos de reacción, se abre la llave de agua fría para enfriar el contenido en el reactor, hasta aproximadamente 25°C-30°C y se detiene la agitación.

- Separación de productos: separación por gravedad

Una vez frío, se traslada el producto desde el reactor al tanque de decantación y se deja reposar por aproximadamente 1 día o más preferiblemente para que se dé una buena separación de las fases. Luego del reposo, los productos se van a separar de manera que en la parte superior se va a encontrar el biodiesel, debajo de éste los jabones y por último la glicerina.

El biodiesel se puede recuperar de dos formas, una de ellas consiste en colocar una manguera delgada en la superficie del biodiesel y por diferencia de presión el biodiesel fluirá por la manguera hasta un recipiente externo. La otra forma consiste en abrir la purga de la parte inferior del tanque y eliminar la glicerina y los jabones primero, sin embargo esto puede provocar una gran pérdida de biodiesel.

- Almacenamiento intermedio: almacenamiento en tanques de balance

El biodiesel no purificado, obtenido en las diferentes corridas, se almacena en los tanques de balance intermedios, los cuales poseen niveles para determinar el volumen de biodiesel que se encuentra almacenado. Igualmente, se puede almacenar en recipientes externos.

- Purificación: utilizando resinas de intercambio iónico

El biodiesel almacenado se pasa por las resinas de intercambio iónico, con el fin de que sea purificado y así se obtiene el producto final. Es importante mantener un control de la capacidad de la resina con el fin de garantizar la purificación de biodiesel y hacer la regeneración cuando sea necesario, ya que actualmente no se ha determinado dicha capacidad de la resina, su regeneración se realiza una vez que el biodiesel no posee una apariencia brillante o transparente.

#### *Regeneración de la resina*

La regeneración de la resina se inicia abriendo las columnas de intercambio iónico para trasladar la resina a un recipiente grande donde se realiza su limpieza y regeneración. Se trató en una ocasión de realizar la regeneración a contracorriente mediante una bomba, sin necesidad de abrir las columnas de intercambio iónico, sin embargo, la limpieza no fue efectiva.

La resina utilizada en la planta es una combinación de dos resinas, las cuales se detallan en el Cuadro 4.2.1.2. Ninguna de las dos resinas es especial para la purificación de biodiesel, por lo tanto en el caso de la SST-60 viene originalmente empacada con iones  $\text{Na}^+$  que se sustituyen por iones  $\text{H}^+$  para ser utilizada en la planta. La USF C-211 es la resina que incluía la planta. Para ambas resinas, la regeneración se realiza con metanol con el fin de eliminar la glicerina residual, y luego ácido sulfúrico 0,125 M para la eliminación de iones  $\text{K}^+$ .

Una vez que la resina se encuentra en el recipiente, se le realizan lavados con metanol y se agita reiteradamente, los lavados son aproximadamente 5 o hasta que el metanol deje de ser opaco producto de su combinación con la glicerina.

Luego, se elimina todo el metanol posible y se agrega el ácido sulfúrico 0,125 M cerciorándose que cubra toda la resina, se agita reiteradamente y se deja reposar por un día. Concluido este tiempo, se elimina todo el ácido sulfúrico posible y se realizan dos lavados con metanol.

Con el fin de eliminar el metanol, se realizan aproximadamente 4 lavados con biodiesel purificado anteriormente. Luego se vuelve a empacar la resina en las columnas de intercambio iónico.

**Cuadro 4.2.1.2.** Características de las resinas de intercambio iónico utilizadas en la planta experimental de producción de biodiesel.

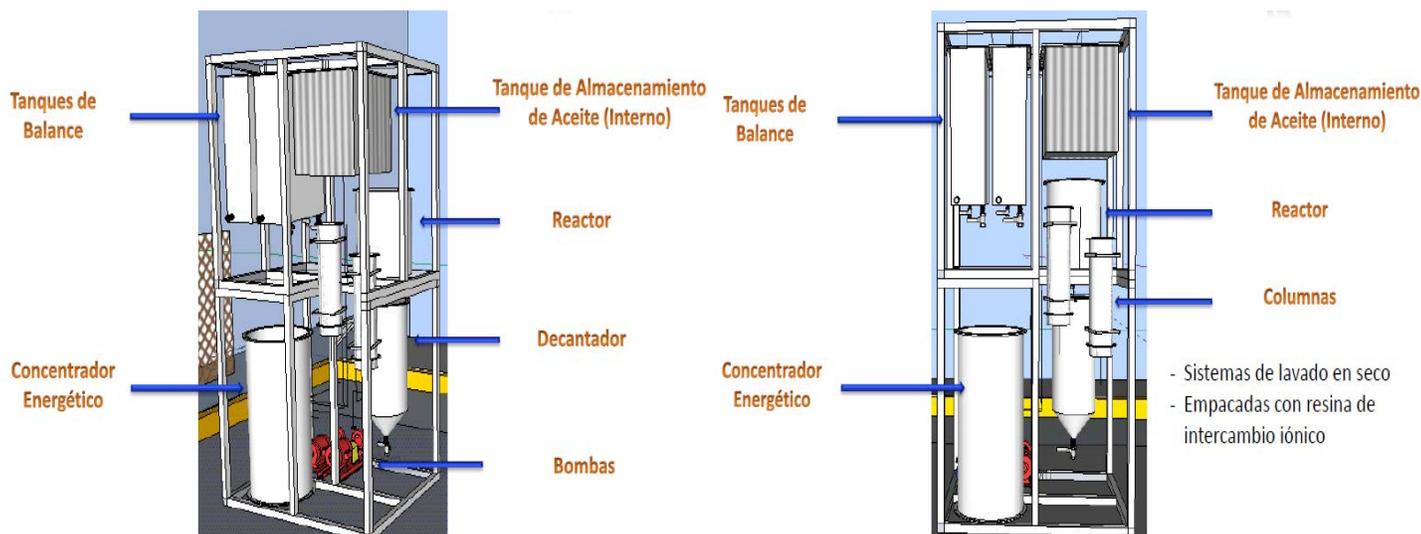
| <b>Características</b>  | <b>Shallow Shell Technology (SST-60)</b>                                       | <b>USF C-211</b>   |
|-------------------------|--|--|
| Tipo de resina          | Catiónica  | Catiónica  |
| Estructura del polímero | Poliestireno y divinilbenceno, Tipo gel.                                       | Tipo gel   |
| Grupo funcional         | Poliestireno Sulfona   |  |
| Forma iónica Original   | Sodio – Na <sup>+</sup>  | Hidrógeno- H <sup>+</sup>  |
| Regeneración            | Ablandamiento: NaCl<br>Desmineralizació: HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . | HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .  |
| Aplicaciones            | Aguas residuales (hierro)  | Procesamiento de desionización (Sodio, Hierro, Aluminio, Cobre y metales pesados). |

Las condiciones de operación fueron determinadas a partir de investigaciones bibliográficas y pruebas de campo en la planta. Es importante aclarar que el aceite de palma utilizado cambia su acidez notablemente de un lote a otro, por lo tanto en ocasiones cuando se observaba que la reacción no se llevaba a cabo de la mejor manera, se agregaba más catalizador sin cálculos previos. Para las últimas corridas, se realizaron pruebas de ácidos libres con el fin de determinar la cantidad adecuada de catalizador para neutralizar y con ello no se afectara la producción.

#### **4.2. Equipo del módulo de producción de Biodiesel**

Bioenergías de Costa Rica es la empresa diseñadora y constructora del módulo de producción de biodiesel, se encuentra integrado por el Ing. Industrial Jasir Gómez, el Ing. Químico Alejandro Sánchez y el Químico Allen Puente; y sus instalaciones se encuentran ubicadas en San Isidro de Heredia.

El módulo de producción de biodiesel, se ilustra en la Figura 4.2.1, los cuales se detallan a continuación:



**Figura 4.2.1.** Equipos del módulo de producción de biodiesel en RECOPE S.A. (Bioenergías de Costa Rica, 2012)

#### *Reactor (R-101)*

El reactor es de tipo tanque agitado, el calentamiento se da por medio de un serpentín de cobre con opción de control automático, donde la agitación puede ser regulable.

#### *Decantador (D101)*

Posee una capacidad de 55 litros y se utiliza para la separación de los productos de reacción.

#### *Bombas Aceite y Biodiesel (P-102 y P101)*

Son bombas de succión de tipo engranaje, para evitar problemas de desgaste por cavitación; se diseñaron para trasegar fluidos de viscosidad del aceite y posee sellos de VITON compatible con biodiesel y metanol.

#### *Tanque almacenamiento de aceite (intermedio) (TA-102)*

Posee una capacidad de 80 litros, el calentamiento se da por medio de un serpentín de cobre y se encuentra aislado para disminuir pérdidas de calor. Se diseñó con la finalidad de agilizar la producción cuando se realizan varias corridas por día, sin embargo, actualmente el tanque no se utiliza y se reemplazó por un serpentín externo que se introduce directamente a los estañones con aceite.

*Tanques de balance (TB-101 y TB-102)*

Éstos son independientes para mayor versatilidad y se utilizan para almacenar el biodiesel.

*Concentrador energético (C-101)*

El calentamiento se da con resistencias mediante control automático y el fluido de calentamiento es agua.

*Columnas (I-101 y I-102)*

Son sistemas de lavado en seco y se encuentran empacadas con resina de intercambio iónico.

### **4.3. Sistemas de almacenamiento**

El sistema de almacenamiento se muestra en la Figura 4.3.1 y se describe sus características a continuación.

*Tanque de almacenamiento de Aceite Externo*

Posee una capacidad de 155 litros y se calienta mediante un serpentín de cobre por lo cual el tanque se encuentra aislado para disminuir pérdidas de calor.

*Tanque de Biodiesel*

Tiene la capacidad de almacenar 155 litros y está construido en Acero 3Cr12 INOX.

*Tanque de almacenamiento de Aceite Externo*

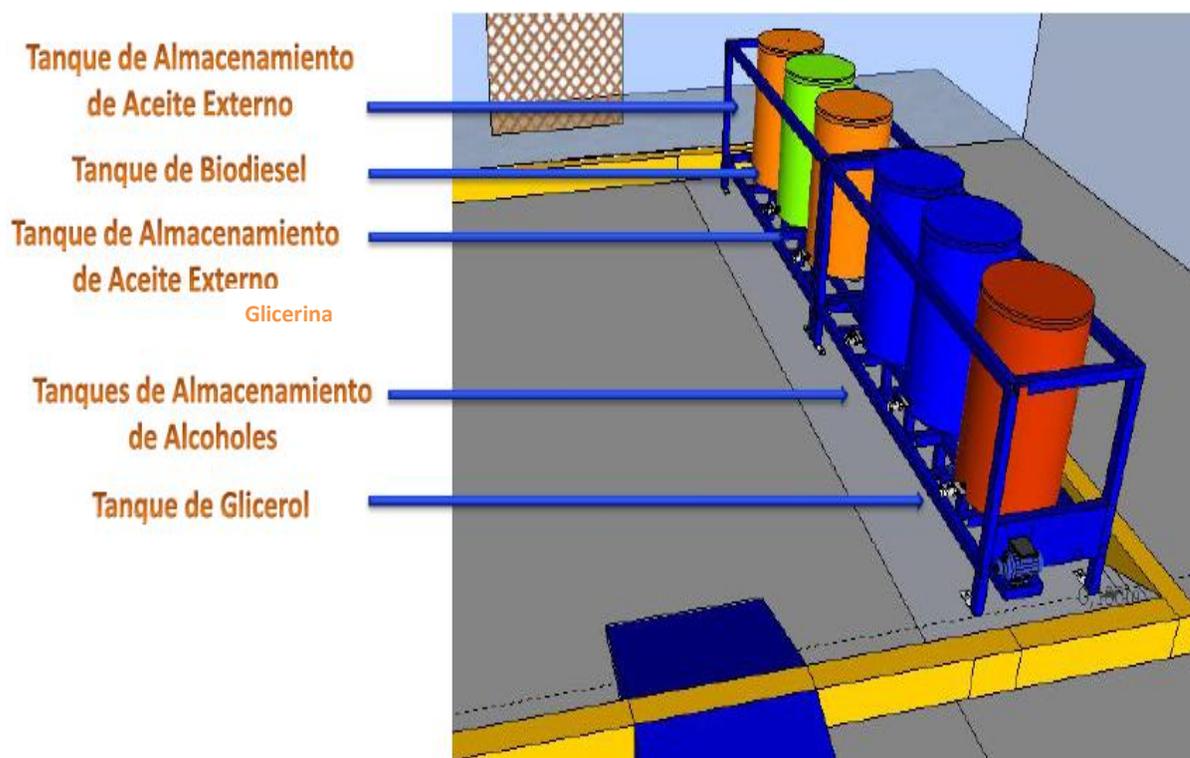
Tiene una capacidad de 132,5 litros y está construido en HDPE.

*Tanques de Almacenamiento de Alcoholes*

Son dos tanques con una capacidad de 130 litros cada uno, construido en Acero 3Cr12 INOX. El trasiego de alcoholes se da por bomba neumática de doble diafragma (carcasa de PTFE y HDPE).

*Tanque de Glicerina*

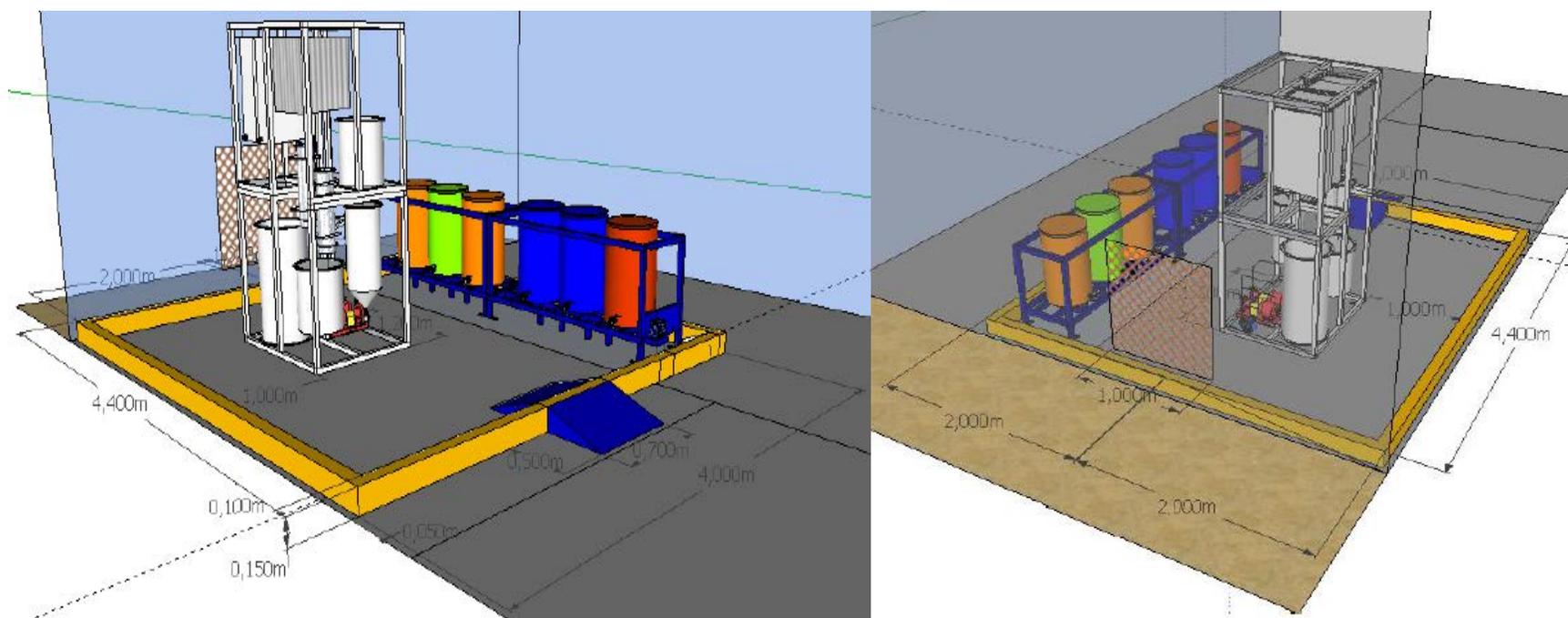
Posee una capacidad de 132,5 litros y está construido en HDPE.



**Figura 4.3.1.** Sistema de almacenamiento del módulo de producción de biodiésel en RECOPE S.A. (Bioenergías de Costa Rica, 2012).

#### 4.4. Obra civil

Las dimensiones de la planta se muestran en la Figura 4.5.1., las cuales corresponden a la planta construida en el Plantel de Ochomogo de RECOPE S.A.



**Figura 4.4.1.** Dimensiones de la planta de producción de biodiesel en RECOPE S.A.

## CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA

### DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL BIODIESEL

La calidad del biodiesel producido en la planta experimental ubicada en RECOPE S.A. se analiza mediante el análisis de diferentes parámetros indicados en el Reglamento Técnico Centroamericano 75.02.43:07 mostrado en el Cuadro 2.5.1.1.

A partir de ello, se analizará 27 muestras de biodiesel producidas a las mismas condiciones de operación. Con el fin de determinar la variabilidad del proceso se da el seguimiento mediante series de tiempo (gráficas de control).

Se relaciona el comportamiento obtenido con las condiciones de operación no controladas de ciertas corridas, como lo es: acidez del aceite, saturación de la resina, equipo utilizado en el análisis, etc. Los parámetros de salida a analizar son: densidad a 15 °C, viscosidad cinemática a 40 °C y porcentaje de ésteres.

#### 5.1 Métodos y equipos utilizados para la determinación de parámetros

##### *Densidad a 15 °C*

La determinación de la densidad se realiza en el Laboratorio de Calidad del Plantel El Alto de Ochomogo de Recope S.A., mediante el equipo indicado en el Cuadro 5.1.1 y Figura 5.1.1 El método reportado por el RTCA es la norma ASTM D1298; sin embargo, se utilizó la norma ASTM D4052 la cual determina la misma propiedad pero con un equipo digital y automático.

**Cuadro 5.1.1.** Equipo y método utilizado en la determinación de la densidad a 15 °C.

| Equipo                   | Método     | Serie |
|--------------------------|------------|-------|
| Densímetro ANTON<br>PAAR | ASTM D4052 | 51672 |



**Figura 5.1.1.** Equipo utilizado para la determinación de la densidad a 15 °C.

### *Viscosidad cinemática*

La determinación de la viscosidad cinemática a 40 °C se realiza en el Laboratorio de Calidad del Plantel El Alto de Ochoingo de Recope S.A., mediante el equipo indicado en el Cuadro 5.1.2 y en la Figura 5.1.2. Además, se utilizaron diferentes viscosímetros detallados en el Cuadro 5.1.3.

**Cuadro 5.1.2.** Equipo y método utilizado en la determinación de viscosidad cinemática a 40 °C.

| <b>Equipo</b>   | <b>Método</b> | <b>Serie</b> |
|---|---------------|--------------|
| Baño para la determinación de la viscosidad cinemática<br>KOEHLER | ASTM D445     | --           |



**Figura 5.1.2.** Equipo utilizado en la determinación de la viscosidad cinemática a 40°C.

**Cuadro 5.1.3.** Viscosímetros utilizados en la determinación de la viscosidad cinemática a 40°C.

| Viscosímetro | Marca  |
|--------------|--------|
| 100 V20      | CANNON |
| 100 B31      | CANNON |
| 150 Z532     | CANNON |
| 100 V58      | CANNON |
| 150 Z531     | CANNON |

#### *Porcentaje de ésteres*

La determinación de porcentaje de ésteres se realizó en el equipo mostrado en el Cuadro 5.1.4 y se muestra en la Figura 5.1.3.

**Cuadro 5.1.4.** Equipo y método utilizado en la determinación de porcentaje de ésteres.

| Equipo                                | Método   | Serie |
|---------------------------------------|----------|-------|
| Cromatógrafo de gases<br>Agilent 6850 | EN 14103 | 8414  |



**Figura 5.1.3.** Equipo utilizado en la determinación de porcentaje de ésteres.

- Preparación de la muestra

Se pesó 250 mg de muestra y se introduce en un vial, luego se añaden 5 ml de la disolución de heptadecanoato metílico utilizando una pipeta. El heptadecanoato metílico debe ser de disolución 10 mg/ml: se pesa con precisión unos 1000 mg de heptadecanoato metílico, se lleva a un matraz aforado de 100 ml, y se enrasó con heptano.

- Determinación del contenido de éster

El contenido de éster,  $C$ , expresado como fracción masa en tanto por ciento, se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (5.1)$$

Donde

$\sum A$  = es el área total de los picos desde el del éster metílico de  $C_{14}$  hasta el del  $C_{24:1}$ ;

$A_{EI}$  = es el área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico:

$C_{EI}$  = es la concentración de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en miligramos por mililitro. En este caso es de 10 mg/ml.

$V_{EI}$  = es el volumen de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en mililitros. En este caso es de 5 ml.

$m$  = es la masa de la muestra, en miligramos.

## **CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL BIODIESEL PRODUCIDO EN LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL DE RECOPE S.A. SEGÚN EL RTCA 75.02.43:07**

#### *Apariencia*

El biodiesel de aceite de palma debe tener un color amarillo brillante y traslúcido según observaciones realizadas por la empresa anteriormente. Se observó la apariencia de las 27 muestras, de las cuales el 7,4% no poseían buena apariencia: la muestra número 5 era de color café oscuro; y la muestra 19 amarillenta, pero opaca y con sólidos blancos diminutos suspendidos.

Se realizaron pruebas de acidez a otros lotes de aceites para determinar si esta era la razón de la apariencia de la muestra número 5. Las pruebas demostraron una mayor acidez en algunos lotes y al utilizar dicho aceite con mayor grado de acidez para la producción de biodiesel, el biodiesel tuvo la misma apariencia que la muestra número 5.

Las actas de producción para la corrida correspondiente a la muestra 19 no presentaron ninguna particularidad, que pueda ser asociada con su apariencia opaca, ya que se siguieron las condiciones de operación definidas. Debido a la mala apariencia de las muestras 5 y 19, se decidió eliminar la muestra 5 para la realización de los análisis de laboratorio; en el caso de la muestra 19, no se realizó el análisis de densidad a 15°C, ya que en ambos casos podría ocasionar el daño del equipo por no ser fases totalmente líquidas y no saberse con certeza su naturaleza química.

#### *Densidad*

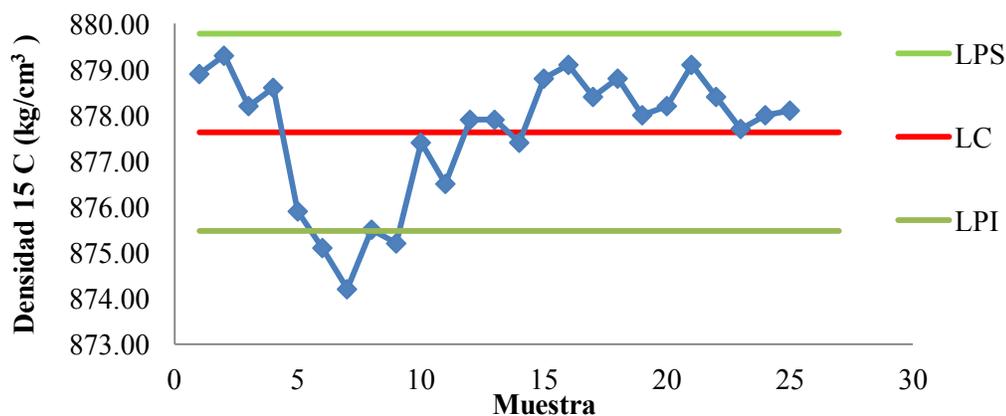
El RTCA 75.02.43:07 no indica una especificación en cuanto al valor de la densidad a 15°C sin embargo, se reporta para diferenciar entre lotes distintos. La literatura reporta un valor alrededor de los 860,0 kg/m<sup>3</sup>-900,0 kg/m<sup>3</sup>. En el Cuadro 6.1 se indican los resultados obtenidos de media, desviación del proceso y límites del proceso para las 25 muestras, y en efecto, se cumple con lo indicado en la literatura. En el Cuadro A.1 se detallan las densidades de las 25 muestras analizadas.

**Cuadro 6.1.** Resultados sobre densidad a 15 °C obtenidos de las 25 muestras de biodiesel analizadas.

| $\mu$<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | $\sigma$<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Densidad en la literatura<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | LPS<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | LPI<br>(kg/m <sup>3</sup> ) |
|-------------------------------|----------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| 877,62                        | 0,72                             | 860,0 - 900,0                                     | 879,8                       | 875,5                       |

En cuanto a las series de tiempo, la Figura 6.1 muestra el comportamiento de las muestras analizadas, con una desviación estándar  $3\sigma$ . Las muestra de la 1 a la 4 se encuentran por encima de la línea central, luego se observa un comportamiento desviado de la línea central y por debajo del límite inferior del proceso para las muestras 6, 7, 8, 9 y 10, que según las actas de operación, estas muestras se purificaron con la resina recién regenerada con metanol el cual posee una densidad de 791,8 kg/m<sup>3</sup>. A pesar de la desviación de las muestras en relación a los límites del proceso, éstas se encuentran dentro del valor reportado en la literatura.

A partir de la muestra 8, se da una tendencia ascendente hasta la muestra 17 y a partir de allí el sistema se mantiene estable. Como se mencionó anteriormente, a partir de la muestra 6 se regeneró la resina y se utilizó esta misma hasta la muestra 17. A partir de la muestra 18 se lava la resina únicamente con metanol, y se regenera nuevamente a partir de la muestra 20 realizando más lavados con biodiesel puro, aproximadamente 5, con el fin de disminuir residuos de metanol o ácido.



**Figura 6.1.** Series de tiempo de la densidad a 15 °C del biodiesel.

### Viscosidad cinemática

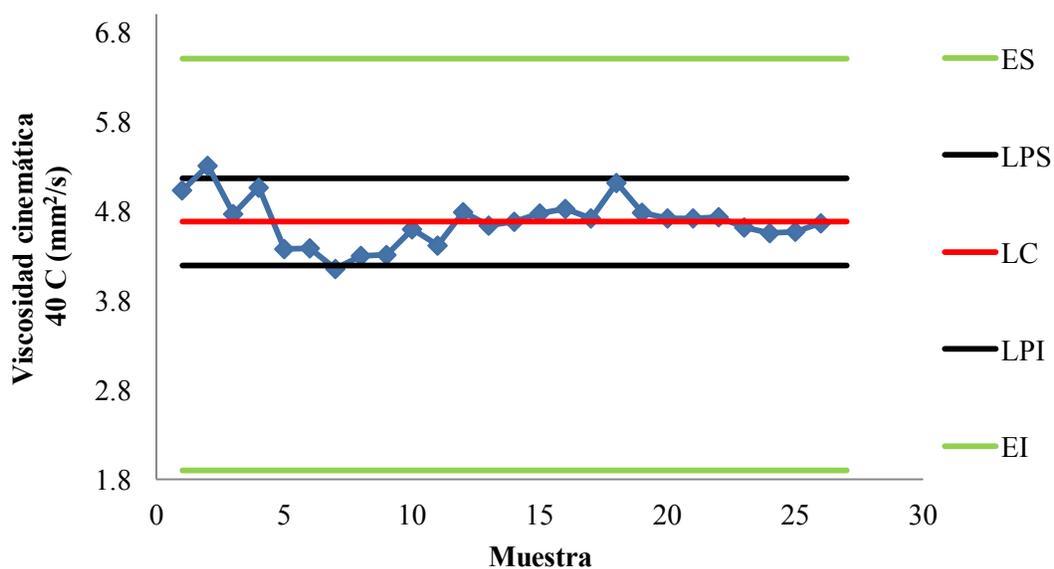
La viscosidad cinemática, según el RTCA 75.02.43:07, posee una especificación superior de 1,9 mm<sup>2</sup>/s y una especificación inferior de 6,5 mm<sup>2</sup>/s. En el Cuadro A.2 se muestran los resultados individuales obtenidos para las 26 muestras analizadas.

El Cuadro 6.2 muestra los resultados del proceso, con un índice de capacidad potencial de 4,7, el cual al ser mayor de 2 indica que el proceso está centrado. La media del proceso cumple con las especificaciones y se encuentra dentro de los límites del proceso.

**Cuadro 6.2.** Resultados sobre viscosidad cinemática y sus especificaciones del proceso.

| $\mu$<br>(mm <sup>2</sup> /s) | $\sigma$<br>(mm <sup>2</sup> /s) | ES<br>(mm <sup>2</sup> /s) | EI<br>(mm <sup>2</sup> /s) | LPS<br>(mm <sup>2</sup> /s) | LPI<br>(mm <sup>2</sup> /s) | C <sub>p</sub> |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|
| 4,7                           | 0,16                             | 6,5                        | 1,9                        | 5,2                         | 4,2                         | 4,7            |

La serie de tiempo se muestra en la Figura 6.2, en la cual se observa un comportamiento estable, las muestras más alejadas de la línea central son las mismas que presentaron irregularidades en la densidad, las cuales son las muestras 6, 7, 8, 9 y 10. Según las actas de producción, a partir de la muestra 6 se utilizó una resina recién regenerada con metanol el cual posee una viscosidad cinemática a 25 °C de 0,69 mm<sup>2</sup>/s.



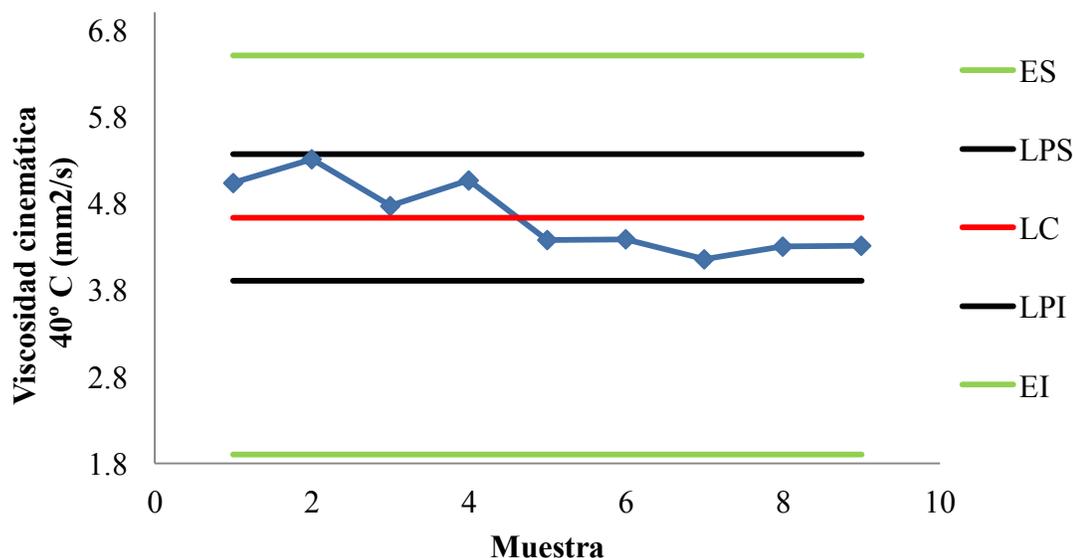
**Figura 6.2.** Series de tiempo viscosidad cinemática del biodiesel.

Luego de la muestra 11 el sistema se estabiliza, solamente la muestra 19 se aleja de la línea central. La muestra 19 es una de las muestras que poseía una apariencia opaca y se purificó con una resina que ya se había utilizado para purificar 14 corridas de biodiesel, por lo cual la resina ya se encontraba saturada.

La Figura 6.2 muestra dos zonas definidas, diferenciadas por la variabilidad de la primera zona, y una segunda zona estable. Es por ello que se analizarán cada una de estas zonas a continuación.

### Zona no estable

La zona no estable se encuentra desde el inicio de la producción hasta la muestra 10 como se muestra en la Figura 6.3. En principio, es evidente una tendencia descendente de la viscosidad cinemática y luego se estabiliza el sistema. La utilización de la resina recién regenerada se da a partir de la muestra 6, el cual es el punto que empieza la tendencia descendente.



**Figura 6.3.** Series de tiempo viscosidad cinemática del biodiesel en la zona no estable.

El Cuadro 6.3 muestra los resultados obtenidos en el proceso, en el cual se puede observar una disminución del índice de capacidad y un aumento de la desviación del proceso respecto a la serie de tiempo total del Cuadro 6.2.

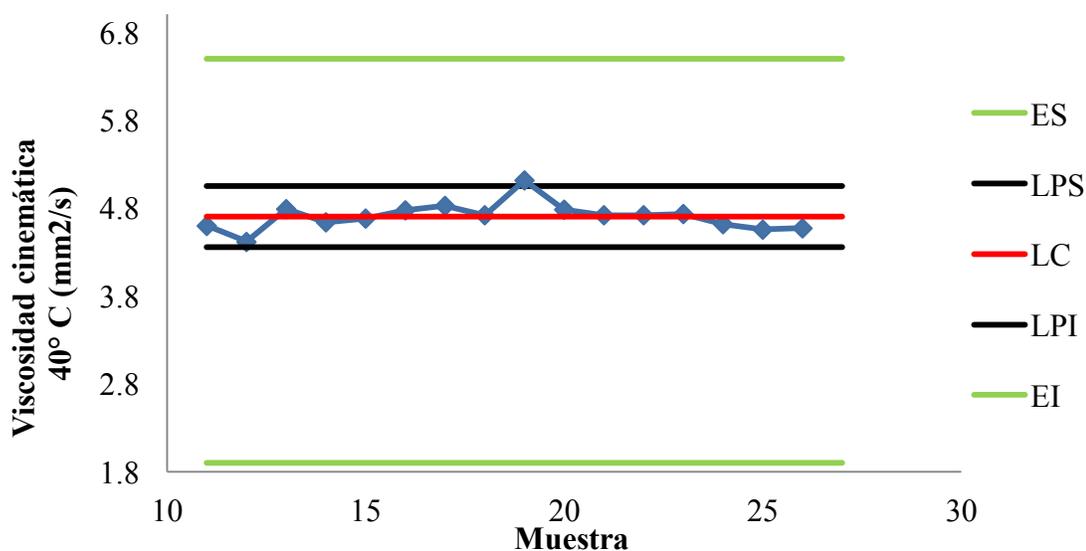
**Cuadro 6.3.** Resultados de indicadores estadísticos en la zona no estable.

| $\mu$<br>(mm <sup>2</sup> /s) | $\sigma$<br>(mm <sup>2</sup> /s) | ES<br>(mm <sup>2</sup> /s) | EI<br>(mm <sup>2</sup> /s) | LPS<br>(mm <sup>2</sup> /s) | LPI<br>(mm <sup>2</sup> /s) | C <sub>p</sub> |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|
| 4,6                           | 0,24                             | 6,5                        | 1,9                        | 5,4                         | 3,9                         | 3,16           |

### Zona estable

La zona estable se identifica a partir de la muestra 11, donde se tuvo un mayor cuidado en la producción en cuanto a la eliminación del metanol y del ácido sulfúrico una vez regenerada la resina. Además, se realizaron las pruebas de acidez del aceite y se determinó la cantidad idónea de catalizador a utilizar.

La Figura 6.3 muestra el comportamiento de la zona estable, y se hace más evidente la desviación de la muestra 19 mencionada anteriormente. El Cuadro 6.3 indica los resultados obtenidos para dicha zona, en la cual se da un aumento del índice de capacidad y una disminución de la desviación del proceso respecto a la serie de tiempo total del Cuadro 6.2.

**Figura 6.4.** Series de tiempo viscosidad cinemática del biodiesel en la zona estable.

**Cuadro 6.4.** Resultados de indicadores estadísticos en la zona estable.

| $\mu$<br>(mm <sup>2</sup> /s) | $\sigma$<br>(mm <sup>2</sup> /s) | ES<br>(mm <sup>2</sup> /s) | EI<br>(mm <sup>2</sup> /s) | LPS<br>(mm <sup>2</sup> /s) | LPI<br>(mm <sup>2</sup> /s) | C <sub>p</sub> |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|
| 4,7                           | 0,12                             | 6,5                        | 1,9                        | 5,1                         | 4,4                         | 6,62           |

*Porcentaje de ésteres*

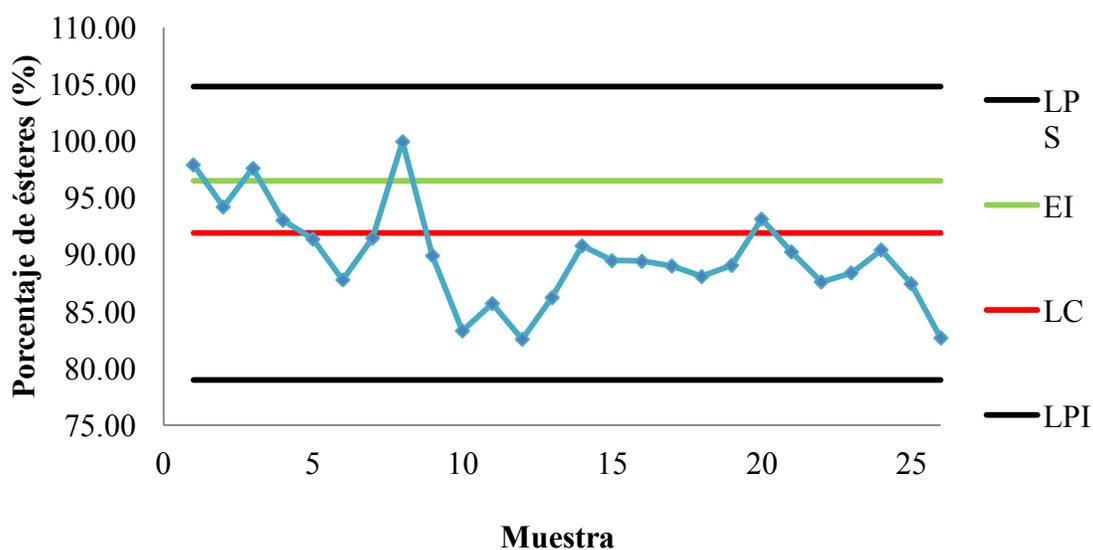
El RTCA especifica un contenido de ésteres de 96,5 % mínimo. Los resultados individuales obtenidos con el cromatógrafo de gases se muestran en el Cuadro B.3.

El Cuadro 6.5 indica los resultados obtenidos de porcentaje de ésteres para las 26 muestras. La media no cumple con la especificación indicada en el RTCA. De la misma manera, la Figura 6.5 muestra las series de tiempo, donde existe una gran variabilidad de los resultados obtenidos y no existe una tendencia definida. En general, los porcentajes de ésteres no cumplen con la especificación lo cual se ve reflejado en la baja capacidad del proceso que al ser inferior a cero indica que se requieren modificaciones al método en etapas como pre-tratamiento, control de la acidez del aceite, control en la regeneración de la resina, tiempos de reacción, etc.

Las muestras que cumplen con la especificación (muestras 1,3 y 9) no poseen alguna diferencia en el proceso de producción en relación con las otras 23 muestras.

**Cuadro 6.5.** Resultados de porcentaje de ésteres obtenidos en el proceso

| Media, $\mu$<br>(%) | Desviación del<br>proceso<br>(%) | EI<br>(%) | LPS<br>(%) | LPI<br>(%) | C <sub>pk</sub> |
|---------------------|----------------------------------|-----------|------------|------------|-----------------|
| 89,9                | 3,0                              | 96,5      | 98,7       | 81,0       | -0,75           |



**Figura 6.5.** Series de tiempo de porcentaje de ésteres

Es importante recalcar que los análisis realizados no permiten determinar la calidad del biodiesel en general ya que solamente se realizaron 3 parámetros de los 20 que indica el RTCA 75.02.43:07, los cuales fueron densidad a 15 C, viscosidad cinemática a 40 C y porcentaje de ésteres. Para obtener una conclusión veraz se deben realizar los análisis de los 20 parámetros indicados por la legislación, o al menos incluir los contenidos de glicerina y la estabilidad de oxidación, claves para obtener una conclusión más completa sobre la calidad del biodiesel producido.

La importancia de la realización de dichos análisis reside en la información que proporcionan, por ejemplo en el caso del contenido de glicerina indicaría una mala purificación del biodiesel o un bajo grado de conversión en la reacción, lo cual podría provocar problemas de depósitos en los inyectores al utilizar el biodiesel como combustible. La estabilidad de oxidación me indica el tiempo de almacenamiento antes de ocurrir la oxidación del biodiesel. La oxidación del biodiesel provoca un aumento en la viscosidad y la acidez, generando malos olores, taponamiento de filtros y formación de depósitos en la cámara de combustión del motor.

Por lo tanto, el presente escrito de la práctica de graduación marca un referente para la caracterización del biodiesel producido pero no de la calidad en general de éste. La empresa RECOPE S.A. se hace responsable de la no realización de los restantes parámetros (como lo indica la carta entregada a CONTRAFIN y anexada al presente escrito) por razones como la falta de equipo adecuado, poca disponibilidad del personal y falta de reactivos necesarios.

## CAPÍTULO 7.

### FACILIDADES Y DIFICULTADES

#### *Operación de la planta*

La operación de la planta se dio satisfactoriamente ya que se poseían todos los reactivos necesarios para la producción. Sin embargo, la planta posee los tanques de almacenamiento de biodiesel no purificado en la parte superior, lo cual resulta incómodo para el operario porque se debía utilizar una escalera para trasladar el biodiesel, y además se encontraban obstruidos de jabones. Se decidió no utilizarlos y almacenarlos en recipientes externos para luego ser pasados por la resina, lo cual se debía realizar de manera manual, demandando más tiempo.

Otro inconveniente se dio cuando en algunas corridas no se dio la reacción deseada y no se produjo biodiesel. Por lo tanto se debió averiguar la razón de ello, la cual en la mayoría de los casos sucedió porque la acidez del aceite variaba mucho en los diferentes lotes e incluso en el mismo lote la heterogeneidad era grande.

Además, los subproductos (glicerina y jabones) generados en la reacción poseen un volumen de aproximadamente 25 litros por corrida, los cuales debían ser trasladados mediante cubetas desde la planta hasta los recipientes de desechos. Dicho procedimiento es muy demandante en cuanto a tiempo y esfuerzo físico por parte del operador.

#### *Análisis de la calidad del biodiesel producido*

Los análisis de calidad estuvieron ligados a la disponibilidad del equipo y del laboratorio, lo cual provocó una duración mayor de la esperada en la realización de estos. En el caso de densidad, viscosidad cinemática y porcentaje de ésteres se realizaron en el Laboratorio de Calidad de RECOPE S.A.

En cuanto a los demás parámetros propuestos inicialmente mostrados en el Cuadro 4.6.1, no se pudieron llevar a cabo ya que la empresa RECOPE S.A. no cuenta con los recursos y la disponibilidad para realizar el análisis de dichos parámetros. El Cuadro 4.6.1 muestra los equipos necesarios para cada prueba, los cuales no se encuentran en el Laboratorio de Ingeniería Química y ningún otro laboratorio poseía la disponibilidad para realizar los análisis.

**Cuadro 7.1.** Equipos y métodos requeridos para el análisis de ciertos parámetros.

| <b>Parámetro</b>                  | <b>Método de Análisis</b> | <b>Equipo requerido</b> |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Estabilidad de oxidación, 110°C   | EN 14112                  | Equipo Automático       |
| Punto de inflamación              | ASTM D 93                 | Equipo Automático       |
| Agua y sedimentos                 | ASTM D 2709               | Centrífuga              |
| Contenido de azufre total         | ASTM D 5453               | Equipo Rayos X          |
| Glicerina libre y Glicerina total | ASTM D 6584               | Cromatógrafo            |

En el caso de estabilidad de oxidación no existía equipo para realizar la prueba; el punto de inflamación, agua y sedimentos, contenido de azufre total, glicerina libre y glicerina total no existía disponibilidad del equipo, se encontraba en mal estado o se carecía de reactivos necesarios.

La empresa RECOPE S.A. se hace responsable de la no realización de todos los parámetros inicialmente indicados, como lo indica la carta entregada a CONTRAFIN en la sección de Anexos, y se exime al estudiante de no determinar la calidad del biodiesel de manera completa.

## CAPÍTULO 8.

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### Conclusiones

- La media del biodiesel producido cumple con los valores reportados en la literatura de densidad a 15°C.
- La media del biodiesel producido cumple con las especificaciones de viscosidad cinemática a 40°C indicados en el RTCA 75.02.43:07.
- La media del biodiesel producido no cumple con la especificación de porcentaje de ésteres indicados en el RTCA 75.02.43:07.
- El índice de capacidad del proceso para la viscosidad es de 4,73.
- El índice de capacidad del proceso para el porcentaje de ésteres es de -0,75.
- Se debe analizar todos los parámetros indicados en el RTCA 75.02.43:07 con el fin de determinar la calidad del biodiesel.
- Se obtuvo la destreza necesaria para la operación de la planta de producción de biodiesel en RECOPE S.A. en cuanto a la ejecución de balances de masa, tiempos de reacción, regeneración de resinas de intercambio iónico, pruebas de caracterización del aceite, parámetros de calidad, diagramas de flujo, entre otros .
- Se adquirió el conocimiento y la habilidad para la operación de diferentes equipos de medición como lo son: el densímetro ANTON PAR, el baño para la determinación de la viscosidad cinemática KOEHLER, viscosímetros, espectrómetro infrarrojo Agilent, cromatógrafo de gases, entre otros.
- La calidad del biodiesel en general no se logró determinar debido a la no realización de todos los parámetros indicados en el RTCA 75.02.43:07; sin embargo el presente trabajo marca un referente para la caracterización del biodiesel producido.

## Recomendaciones

- Asegurar la eliminación de los residuos de metanol o ácido sulfúrico utilizados para regenerar la resina en las columnas de intercambio iónico, realizando pruebas de la composición al flujo de salida; y utilizando una bomba adecuada que permita lavados a contracorriente.
- Realizar pruebas de acidez al aceite a utilizar en cada corrida experimental, o al menos a cada lote de aceite, con el fin de determinar la cantidad de base (KOH) a utilizar.
- Realizar un control más continuo de los análisis de calidad para cada lote de producción, tomando en cuenta las gráficas de control y que así se de un mejoramiento del sistema de producción.
- Determinar la capacidad de la resina, con el fin de fijar la cantidad de volumen de biodiesel a purificar antes de la saturación.
- Realizar calibraciones del cromatógrafo de gases con el fin de descartarlo como posible factor de la variabilidad de los resultados de porcentajes de ésteres, ya que pudo ocurrir un análisis erróneo de éstos por mal funcionamiento del equipo.
- Determinar posibles causas del bajo porcentaje de ésteres en el biodiesel producido, con el fin de mejorar la capacidad del proceso.
- Realizar las pruebas de todos los parámetros indicados en el RTCA o al menos incluir análisis de cantidad de glicerina y estabilidad de oxidación, con el fin de determinar la calidad del biodiesel de manera completa que permita su utilización en la siguiente etapa (pruebas en motores).
- Realizar un manual de seguridad de la planta el cual incluya aspectos relacionados a la operación de la planta experimental y a las sustancias utilizadas como materias primas o producidas durante el proceso.
- Utilizar una resina de intercambio iónico especial para la purificación de biodiesel, como lo es la PUROLITE PD206 o la AMBERLITE BD10 dry.

## CAPÍTULO 9. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, F., & Castro, P. (2008). *Manual de construcción y uso de reactor para producción de biodiesel a pequeña escala*. Lima: Soluciones Prácticas ITDG.
- Aliseda M., R. (2002). *Estudio de la transesterificación de aceite vegetal con metanol*. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos.
- Avellaneda, F. (2010). *Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal*. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili.
- Benjumea, P., & Agudelo, J. (2009). *Biodiesel: producción, calidad y caracterización*. Medellín: Universidad de Antioquía.
- BioDieselSpain. (s.f.). Norma Biodiesel EN 14214. *BioDieselSpain*.
- Bioenergías de Costa Rica. (2012). *Manual del módulo de producción de biodiesel*. San José.
- Ciria, J. I. (2010). Propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel. *Wearcheck Ibérica*, 9-11.
- COMEX, MINAE, & MEIC. (2007). *Reglamento Técnico Centroamericano RCTA 75.02.43:07*. San José.
- Comitte on the labour and the economy. (2005). *Biodiesel*. Quebec: Le Conseil québécois du biodiesel.
- Corrales, Y. R. (2008). *Determinación del efecto de la temperatura y la presión en la transesterificación del aceite de palma utilizando MGO como catalizador*. San José: Universidad de Costa Rica.
- CRIMSON . (2006). Biodiesel Fuel Specifications and Comparison to Diesel Fuel. *CRIMSON Renewable Energy, LP*.
- Drapcho, C., & Phu Nhuam, N. (2008). *Biofuels Engineering Process Technology*. Estados Unidos: McGrawHill.
- García, J. M., & García, J. Á. (2006). *Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol*. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos.

- Grupo del Banco Mundial. (2007). Guías generales sobre medio ambiente, salud y seguridad para la producción de oleoquímicos. *Corporación Financiera Internacional (IFC)*, 9-11.
- Gupta, R., & Demirbas, A. (2010). *Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants*. New York: Cambridge University Press.
- HASS and ROHM. (2009). Methanol regeneration procedure. *ROHM and HASS Biodiesel*.
- Herrera, J., & Velez, J. (2008). *Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de frituras para la obtención de un combustible (Biodiesel)*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira.
- Hilbert, J. (2006). *El combustible vegetal específico para el agro: Biodiesel*. Buenos Aires: Instituto de Ingeniería Rural.
- ICA. (2007). *Preguntas y respuestas más frecuentes sobre biocombustibles*. San José: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura.
- Lizana, D. (2008). *Antecedentes generales sobre biodiesel*. Chile.
- McMille, S., & Shaw, P. (2005). *Biodiesel: Fuel for Thought, Fuel for Connecticut's Future*. Connecticut: Connecticut Center for Economic Analysis.
- Ministerio de Economía Industria y Comercio. (1997). *RTCR 246:1997. Productos del petróleo. Aceite combustible canfín (queroseno)*. San José: La Gaceta.
- Miranda Pérez, M. (2011). *Estudio de pre-factibilidad técnica y económica para la instalación de una planta de producción de biodiesel a partir de aceite reciclado de cocina en el campus de la Universidad de Costa Rica, sede Rodrigo Facio*. San José: UCR.
- Mittelbach, M., & Remschmidt, C. (2004). *Biodiesel The Comprehensive Handbook*. Graz Austria.
- Purolite. (2007). Methanol washing of Purolite PD206. *Purolite ion exchange resins*.
- Purolite. (2013). *Purolite*. Recuperado el 22 de Abril de 2013, de <http://purolite.com/RelId/606264/ProductID/482/isvars/default/catalysts.htm>
- Ravasio, N., & Zaccheria. (2009). *Catalysis for Sustainable Energy Production*. Weinheim: Wiley.

- Retana J., I. (2008). *Transferencia tecnológica sobre las ventajas y desventajas de la utilización del biodiesel*. San José: Instituto Nacional de Aprendizaje.
- Romano, S. (2008). *Control de calidad de biodiesel: importancia, propiedades y problemática de su implementación en empresas pequeñas*. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires.
- Starbuck, J., & Harper, G. (2009). *Run your diesel vehicle on biofuels*. Estados Unidos: McGraw Hill.
- Suárez, P., & Rubim, J. (2008). *Biocatalysis and Bioenergy*. New Jersey: Wiley.
- Zansi, R., & Carballo, L. (2011). *Plusformación*. Recuperado el 11 de setiembre de 2013, de <http://www.plusformacion.com/Recursos/r/Biodiesel-una-alternativa-energetica-ecosostenible>

## NOMENCLATURA

### *Símbolos:*

- ES= Especificación Superior, unidades de la variable analizada
- EI= Especificación Inferior, unidades de la variable analizada
- LC= Línea Central
- LPS= Límite del Proceso Superior, unidades de la variable analizada.
- LPI= Límite del Proceso Inferior, unidades de la variable analizada.
- $C_p$ = Índice de Capacidad potencial, adimensional
- $\mu$ = Media, unidades de la variable analizada
- $MR$ = Rango Móvil, adimensional
- $\overline{MR}$  = Media del Rango Móvil, adimensional
- $\sigma$  = Estimado de la Desviación estándar, unidades de la variable analizada.

## APÉNDICES

### Apéndice A .Datos obtenidos del análisis de las 26 muestras

**Cuadro A.1.** Datos obtenidos de densidad a °15C de las 25 muestras analizadas.

| Muestra | Fecha de análisis | Densidad | Muestra | Fecha de análisis | Densidad |
|---------|-------------------|----------|---------|-------------------|----------|
| 1       | 8/7/2013          | 878,9    | 15      | 11/7/2013         | 877,4    |
| 2       | 8/7/2013          | 879,3    | 16      | 11/7/2013         | 878,8    |
| 3       | 8/7/2013          | 878,2    | 17      | 11/7/2013         | 879,1    |
| 4       | 8/7/2013          | 878,6    | 18      | 11/7/2013         | 878,4    |
| 5       | --                | --       | 19      | --                | --       |
| 6       | 8/7/2013          | 875,9    | 20      | 11/7/2013         | 878,8    |
| 7       | 8/7/2013          | 875,1    | 21      | 11/7/2013         | 878,0    |
| 8       | 8/7/2013          | 874,2    | 22      | 11/7/2013         | 878,2    |
| 9       | 8/7/2013          | 875,5    | 23      | 11/7/2013         | 879,1    |
| 10      | 8/7/2013          | 875,2    | 24      | 11/7/2013         | 878,4    |
| 11      | 8/7/2013          | 877,4    | 25      | 11/7/2013         | 877,7    |
| 12      | 11/7/2013         | 876,5    | 26      | 11/7/2013         | 878,0    |
| 13      | 11/7/2013         | 877,9    | 27      | 11/7/2013         | 878,1    |
| 14      | 11/7/2013         | 877,9    |         |                   |          |

**Cuadro A.2.** Datos del viscosímetro utilizado para las 26 muestras analizadas.

| Muestra | Viscosímetro | Muestra | Viscosímetro |
|---------|--------------|---------|--------------|
| 1       | 100 V20      | 15      | 150 Z532     |
| 2       | 100 B31      | 16      | 100 V20      |
| 3       | 150 Z532     | 17      | 100 V58      |
| 4       | 100 B31      | 18      | 150 Z531     |
| 5       | --           | 19      | 100 V20      |
| 6       | 150 Z532     | 20      | 150 Z532     |
| 7       | 100 V20      | 21      | 100 V58      |
| 8       | 100 V20      | 22      | 150 Z531     |
| 9       | 150 Z532     | 23      | 150 Z532     |
| 10      | 150 Z532     | 24      | 100 V20      |
| 11      | 150 Z532     | 25      | 100 V58      |
| 12      | 100 V20      | 26      | 150 Z531     |
| 13      | 100 V58      | 27      | 150 Z532     |
| 14      | 150 Z531     |         |              |

**Cuadro A.3.** Datos obtenidos de tiempo en la determinación de la viscosidad cinemática a 40 °C de las 26 muestras analizadas.

| <b>Muestra</b> | <b>Fecha de análisis</b> | <b>Tiempo (s)</b> | <b>Muestra</b> | <b>Fecha de análisis</b> | <b>Tiempo (s)</b> |
|----------------|--------------------------|-------------------|----------------|--------------------------|-------------------|
| 1              | 8/7/2013                 | 330,9             | 15             | 11/7/2013                | 190,3             |
| 2              | 8/7/2013                 | 430,4             | 16             | 11/7/2013                | 313,9             |
| 3              | 8/7/2013                 | 193,8             | 17             | 11/7/2013                | 299,9             |
| 4              | 9/7/2013                 | 410,6             | 18             | 11/7/2013                | 193,1             |
| 5              | --                       | --                | 19             | 11/7/2013                | 336,3             |
| 6              | 9/7/2013                 | 177,9             | 20             | 11/7/2013                | 194,4             |
| 7              | 9/7/2013                 | 288,3             | 21             | 11/7/2013                | 293,3             |
| 8              | 9/7/2013                 | 273,1             | 22             | 11/7/2013                | 193,1             |
| 9              | 9/7/2013                 | 174,8             | 23             | 11/7/2013                | 192,4             |
| 10             | 11/7/2013                | 175,2             | 24             | 11/7/2013                | 303,6             |
| 11             | 8/7/2013                 | 186,9             | 25             | 11/7/2013                | 283,1             |
| 12             | 11/7/2013                | 290,3             | 26             | 11/7/2013                | 187,0             |
| 13             | 11/7/2013                | 297,6             | 27             | 11/7/2013                | 189,6             |
| 14             | 11/7/2013                | 189,8             |                |                          |                   |

**Cuadro A.4.** Datos de la masa medida del biodiesel de las 26 muestras analizadas

| <b>Muestra</b> | <b>Masa (mg)</b> | <b>Muestra</b> | <b>Masa (mg)</b> |
|----------------|------------------|----------------|------------------|
| 1              | 251,7            | 15             | 253,3            |
| 2              | 268,9            | 16             | 266,1            |
| 3              | 254,7            | 17             | 260,9            |
| 4              | 253,5            | 18             | 259,2            |
| 5              | --               | 19             | 251,6            |
| 6              | 258,2            | 20             | 256,2            |
| 7              | 258,2            | 21             | 264,3            |
| 8              | 261,2            | 22             | 261,2            |
| 9              | 271,2            | 23             | 265,6            |
| 10             | 293,5            | 24             | 257,0            |
| 11             | 252,2            | 25             | 287,2            |
| 12             | 266,5            | 26             | 265,1            |
| 13             | 265,8            | 27             | 261,6            |
| 14             | 271,6            |                |                  |

**Apéndice B.** Resultados Intermedios.

**Cuadro B.1.** Resultados de viscosidad cinemática a 40 °C de las 26 muestras analizadas.

| Muestra | Viscosidad cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ) | Muestra | Viscosidad cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ) |
|---------|--|---------|--|
| 1       | 5,03   | 15      | 4,68   |
| 2       | 5,31   | 16      | 4,77   |
| 3       | 4,77   | 17      | 4,83   |
| 4       | 5,06   | 18      | 4,72   |
| 5       | --   | 19      | 5,12   |
| 6       | 4,38   | 20      | 4,78   |
| 7       | 4,39   | 21      | 4,72   |
| 8       | 4,15   | 22      | 4,72   |
| 9       | 4,30   | 23      | 4,73   |
| 10      | 4,31   | 24      | 4,62   |
| 11      | 4,60   | 25      | 4,56   |
| 12      | 4,42   | 26      | 4,57   |
| 13      | 4,79   |         |  |
| 14      | 4,64   |         |  |

**Cuadro B.2.** Resultados del Área total de picos y del heptadecanoato metílico de las 26 muestras analizadas.

| Muestra | Área total de picos, ΣA (pA*s) | Área heptadecanoato metílico, AE | Muestra | Área total de picos, ΣA (pA*s) | Área heptadecanoato metílico, AE |
|---------|--------------------------------|----------------------------------|---------|--------------------------------|----------------------------------|
| 1       | 1,11E+004                      | 1872,3                           | 15      | 9,94E+003                      | 1775,3                           |
| 2       | 1,13E+004                      | 1862,8                           | 16      | 1,02E+004                      | 1770,4                           |
| 3       | 1,13E+004                      | 1892,2                           | 17      | 1,02E+004                      | 1800,4                           |
| 4       | 1,07E+004                      | 1871,7                           | 18      | 9,97E+003                      | 1776,7                           |
| 5       | --                             | --                               | 19      | 1,03E+004                      | 1896,3                           |
| 6       | 1,06E+004                      | 1853,6                           | 20      | 1,06E+004                      | 1905,4                           |
| 7       | 1,04E+004                      | 1879,6                           | 21      | 1,12E+004                      | 1891,0                           |
| 8       | 1,08E+004                      | 1869,2                           | 22      | 1,02E+004                      | 1785,0                           |
| 9       | 1,18E+004                      | 1837,6                           | 23      | 9,99E+003                      | 1766,2                           |
| 10      | 1,15E+004                      | 1832,1                           | 24      | 9,77E+003                      | 1762,9                           |
| 11      | 9,95E+003                      | 1913,5                           | 25      | 1,01E+004                      | 1792,1                           |
| 12      | 1,06E+004                      | 1903,9                           | 26      | 9,92E+003                      | 1862,1                           |
| 13      | 1,03E+004                      | 1911,6                           |         |                                |                                  |
| 14      | 1,08E+004                      | 1900,2                           |         |                                |                                  |

**Cuadro B.3.** Resultados de porcentaje de ésteres de las 26 muestras analizadas.

| <b>Muestra</b> | <b>Porcentaje de ésteres (%)</b> | <b>Muestra</b> | <b>Porcentaje de ésteres (%)</b> |
|----------------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|
| 1              | 97,90                            | 15             | 89,47                            |
| 2              | 94,20                            | 16             | 89,41                            |
| 3              | 97,60                            | 17             | 89,00                            |
| 4              | 93,03                            | 18             | 88,07                            |
| 5              | --                               | 19             | 89,05                            |
| 6              | 87,78                            | 20             | 93,13                            |
| 7              | 91,46                            | 21             | 90,24                            |
| 8              | 99,95                            | 22             | 87,6                             |
| 9              | 89,9                             | 23             | 88,39                            |
| 10             | 83,29                            | 24             | 90,41                            |
| 11             | 85,69                            | 25             | 87,44                            |
| 12             | 82,55                            | 26             | 82,66                            |
| 13             | 86,22                            |                |                                  |
| 14             | 90,77                            |                |                                  |

**Cuadro B.4.** Datos de rango móvil para densidad a 15 °C.

| <b>Muestra</b> | <b>Rango Móvil</b> | <b>Muestra</b> | <b>Rango Móvil</b> |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| 1              |                    | 15             | 0,50               |
| 2              | 0,40               | 16             | 1,40               |
| 3              | 1,10               | 17             | 0,30               |
| 4              | 0,40               | 18             | 0,70               |
| 5              | --                 | 19             | --                 |
| 6              | 2,70               | 20             | 0,40               |
| 7              | 0,80               | 21             | 0,80               |
| 8              | 0,90               | 22             | 0,20               |
| 9              | 1,30               | 23             | 0,90               |
| 10             | 0,30               | 24             | 0,70               |
| 11             | 2,20               | 25             | 0,70               |
| 12             | 0,90               | 26             | 0,30               |
| 13             | 1,40               | 27             | 0,10               |
| 14             | 0,00               |                |                    |

**Cuadro B.5.** Datos de rango móvil para viscosidad cinemática a 40 °C

| <b>Muestra</b> | <b>Rango Móvil</b> | <b>Muestra</b> | <b>Rango Móvil</b> |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| 1              |                    | 15             | 0,04               |
| 2              | 0,27               | 16             | 0,09               |
| 3              | 0,54               | 17             | 0,05               |
| 4              | 0,30               | 18             | 0,11               |
| 5              | --                 | 19             | 0,40               |
| 6              | 0,69               | 20             | 0,33               |
| 7              | 0,01               | 21             | 0,06               |
| 8              | 0,23               | 22             | 0,00               |
| 9              | 0,15               | 23             | 0,01               |
| 10             | 0,01               | 24             | 0,12               |
| 11             | 0,29               | 25             | 0,06               |
| 12             | 0,18               | 26             | 0,02               |
| 13             | 0,37               | 27             | 0,09               |
| 14             | 0,15               |                |                    |

**Cuadro B.6.** Datos de rango móvil para porcentaje de ésteres.

| <b>Muestra</b> | <b>Rango Móvil</b> | <b>Muestra</b> | <b>Rango Móvil</b> |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| 1              | --                 | 15             | 1,3                |
| 2              | 3,7                | 16             | 0,06               |
| 3              | 3,4                | 17             | 0,41               |
| 4              | 4,6                | 18             | 0,93               |
| 5              | 1,7                | 19             | 0,98               |
| 6              | 3,6                | 20             | 4,1                |
| 7              | 3,7                | 21             | 2,9                |
| 8              | 8,5                | 22             | 2,6                |
| 9              | 10,1               | 23             | 0,79               |
| 10             | 6,6                | 24             | 2,0                |
| 11             | 2,4                | 25             | 3,0                |
| 12             | 3,1                | 26             | 4,8                |
| 13             | 3,7                |                |                    |
| 14             | 4,6                |                |                    |

**Cuadro B.7.** Media de la densidad a 15 °C y del rango móvil.

| <b>Media (<math>\mu</math>)</b> | <b>Media Rango Móvil (<math>\mu_{MR}</math>)</b> |
|---------------------------------|--|
| 877,62                          | 0,81   |

**Cuadro B.8.** Media de la viscosidad cinemática a 40 °C y del rango móvil.

| <b>Media (<math>\mu</math>)</b> | <b>Media Rango Móvil (<math>\mu_{MR}</math>)</b> |
|---------------------------------|--|
| 4,68                            | 0,18   |

**Cuadro B.9.** Media del porcentaje de ésteres y del rango móvil.

| <b>Media (<math>\mu</math>)</b> | <b>Media Rango Móvil (<math>\mu_{MR}</math>)</b> |
|---------------------------------|--|
| 89,9                            | 3,3  |

## Apéndice C. Muestra de cálculo

### C.1 Cálculo de la viscosidad cinemática a 40 °C.

Para el cálculo de la viscosidad cinemática se utilizaron 5 viscosímetros diferentes, los cuales poseen constantes diferentes mostradas en el Cuadro 5.3. Se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Viscosidad cinemática a } 40^{\circ}\text{C} = t \times C_{\text{viscosímetro}} \quad (\text{C.1})$$

Donde

$t$ : tiempo que tarda el biodiesel en pasar el bulbo del viscosímetro

$C$ : Constante del viscosímetro

En el Cuadro A.2 se observa el viscosímetro utilizado según la muestra, luego se toma el dato de la constante del Cuadro 5.3 de la fila 1 y columna 3, y el tiempo del Cuadro A.3 fila 1 y columna 3:

$$\text{Viscosidad cinemática a } 40^{\circ}\text{C}_{\text{Muestra 1}} = 330,9 \times 0,01521$$

$$\text{Viscosidad cinemática a } 40^{\circ}\text{C}_{\text{Muestra 1}} = 5,03 \text{ mm}^2/\text{s}$$

El resultado se encuentra tabulado en el Cuadro B.1 fila 1, columna 2.

### C.2 Cálculo de porcentaje de ésteres

Para el cálculo del porcentaje de ésteres se utiliza la ecuación 5.1. En el Cuadro B.2. columna 2, fila 2 se toma el valor del Área total de picos ( $\sum A$ ). Del Cuadro B.2. columna 3, fila 2 se encuentra el valor del Área del heptadecanoato metílico ( $A_{EI}$ ). Por último, se utiliza la masa medida de biodiesel en el Cuadro A.4. ( $m$ ) y se utiliza una Concentración del estándar interno de 10mg/ml ( $C_{EI}$ ) y un volumen de 5ml ( $V_{EI}$ ).

$$C = \frac{(1,11e4) - 1872,3}{1872,3} \times \frac{10 \times 5}{251,7} \times 100\%$$

$$C = 97,9\%$$

### C.2 Cálculo de los parámetros estadísticos para la elaboración de las gráficas de control

Para calcular la media de la densidad a 15 °C, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n X_j \quad (C.2)$$

Se toman los datos del Cuadro A.1 columna 3 y 6. La media se calcula a partir de la ecuación C.1, donde  $n = 25$ .

$$\mu_{\text{densidad } 15^\circ\text{C}} = \frac{878,9 + 879,3 + 878,2 + 878,6 + 875,9 \dots \dots 878,0 + 878,1}{25}$$

$$\mu_{\text{densidad } 15^\circ\text{C}} = 877,62$$

El resultado se encuentra tabulado en el Cuadro B.7 columna 1, fila 2.

Para calcular el rango móvil promedio se utiliza la siguiente ecuación:

$$\overline{MR} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n |X_i - X_{i-1}| \quad (C.3)$$

Donde  $n=24$ , ya que es la cantidad de rangos móviles individuales. Con los datos del Cuadro A.1, columna 3 y 6 se calcula el rango móvil promedio.

$$\overline{MR} = \frac{|879,3 - 878,9| + |878,2 - 879,3| + |878,6 - 878,2| + |875,9 - 878,6| + |875,1 - 875,9| + |874,2 - 875,1| + |875,5 - 874,2| + |875,2 - 875,5| + |877,4 - 875,2| + |876,5 - 877,4| + |877,9 - 876,5| + |877,9 - 877,9| + |877,4 - 877,9| + |878,8 - 877,4| + |879,1 - 878,8| + |878,4 - 879,1| + |878,8 - 878,4| + |878,0 - 878,8| + |878,2 - 878,0| + |879,1 - 878,2| + |878,4 - 879,1| + |877,7 - 878,4| + |878,0 - 877,7| + |878,1 - 878,0|}{24}$$

$$\overline{MR} = 0,81$$

El valor del rango móvil promedio se tabula en el Cuadro B.7 columna 2, fila 2.

La desviación estándar se calcula mediante la ecuación:

$$\sigma = \frac{\overline{MR}}{d_2} \quad (C.4)$$

El valor  $d_2$  corresponde a la constante estadística cuyo valor es 1,1284 cuando es utilizada para el caso de mediciones individuales. Se utiliza el dato del Cuadro B.7, columna 2, fila 2:

$$\sigma_{densidad\ 15^\circ C} = \frac{0,81}{1,1284} = 0,72$$

El valor de la desviación estándar del proceso para el caso de la densidad a 15 °C, se muestra en el Cuadro 6.1, Columna 2, fila 2.

### ***C.3. Índice de Capacidad***

El índice de capacidad de proceso se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$C_p = \frac{ES - EI}{6\sigma} \quad (C.4)$$

Con los datos del Cuadro 6.2, columna 3 y 4, fila 2, se obtiene el índice de capacidad del proceso:

$$C_p = \frac{6,5 - 1,9}{6 * 0,16} = 4,73$$

En el Cuadro 6.3, columna 1 fila 2, se muestra el resultado obtenido.

### *Índice de Capacidad Inferior*

En el caso del Índice de Capacidad Inferior se calcula con la siguiente ecuación:

$$C_{pi} = \frac{\mu - EI}{3\sigma} \quad (C.5)$$

Con los datos del Cuadro 6.5, columna 1, 2 y 3, fila 2, se obtiene el índice de capacidad inferior del proceso:

$$C_{pi} = \frac{91,89 - 96,5}{3 * 4,31} = -0,36$$

#### ***C.4. Límites de Control***

Los límites de control inferior y superior se calculan a partir de las ecuaciones:

$$LCI = \mu - 3\sigma \quad (C.6)$$

$$LCS = \mu + 3\sigma \quad (C.7)$$

Con los datos del Cuadro 6.2, columna 1 y3, fila 2 se obtiene:

$$LCI = 4,68 - 3 * 0,162 = 4,19$$

$$LCS = 4,68 + 3 * 0,162 = 5,16$$

## **ANEXOS\***

\*Los anexos se encuentran en el disco compacto anexo al presente documento, el cual posee los siguientes contenidos:

- Actas de producción
- Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75-02-43-07
- Resultados del análisis de porcentaje de ésteres proporcionados por el Cromatógrafo de gases.
- Fichas técnicas de las resinas utilizadas