

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
ESCUELA DE QUÍMICA

**Optimización del proceso de transesterificación metílica de aceite
de palma en una planta experimental en lotes en RECOPE**

Proyecto Final de Graduación sometido a la consideración de la
Escuela de Química como requisito final para
optar al grado de Licenciatura en Química.

Adrián Delgado Quesada

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

San Pedro, San José, Costa Rica.

2013

Proyecto final de graduación sometido a la consideración de la Escuela de Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Química

Sustentante:

Adrián Delgado Quesada

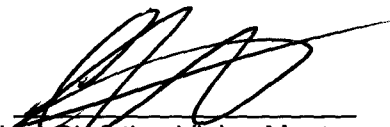
Aprobado por:



M.Sc. Giselle Lutz Cruz
Directora de tesis
Escuela de Química



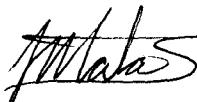
Inga, Mag. Paola Orozco Ballester
Directora del Proyecto
Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE).



Lic. Christian Viales Montero
Lector del Proyecto
Escuela de Química



PhD. Grettel Valle
Sub Directora
Escuela de Química
(Representante Facultad de Ciencias)



PhD. Julio Mata-Segreda
Miembro del Tribunal
Escuela de Química

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
2013

DEDICATORIA

A mi madre la cual siempre estuvo ahí para mí, la cual me ha hecho el hombre que soy y seré por el resto de mi vida. A personas tan importantes como Nicole, Gabriel, Yulia, Ixa, Leonardo y toda mi familia las cuales siempre me desearon lo mejor durante todo el proceso y me mantuvieron con el ánimo arriba para concluir este proyecto.

A Giselle Lutz la cual me guio con su gran simpatía y tenacidad hacia la conclusión de este proyecto. A Christian Viales por la paciencia, la dedicación y los consejos tanto en la tesis como en mi vida profesional. A Paola Orozco por la cooperación, la oportunidad y la voluntad de llevar este proyecto a cabo sin importar las complicaciones que surgieron en el camino. Por ustedes seré un mejor profesional.

INDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. Antecedentes.	1
1.1. RECOPE y el biodiesel.....	1
1.2. La importancia de la producción de biodiesel y los retos asociados en RECOPE ...	2
1.3. Aceite de palma africana.	4
1.4. Generalidades del biodiesel	6
1.4.1. Propiedades energéticas del biodiesel.....	8
1.4.2. Ventajas del biodiesel	8
1.4.3. Desventajas del biodiesel	9
1.4.4. Métodos para la producción de biodiesel	10
1.4.5. Casos de éxito de plantas experimentales	13
1.4.6. Uso de B100 y relación de mezcla	13
1.5. Reglamento de las propiedades fisicoquímicas para biodiesel.	13
1.5.1. Definición de parámetros por el RTCA 75.02.43:07.	14
1.6. Proceso de transesterificación en la planta.	16
1.6.1. Características técnicas de la planta experimental.....	16
1.6.2. Preparación de la materia prima.	17
1.6.3. Preparación del metóxido de potasio.	18
1.6.4. Pre-esterificación de los ácidos grasos.	19
1.6.5. Transesterificación.	19
1.6.6. Separación de las fases.	20
1.6.7. Purificación de la fase rica en ésteres de metilo.....	21
1.6.8. Regeneración de la resina.	21
1.6.9. Almacenaje del biodiesel.	22
CAPÍTULO 2. Objetivos.	23
2.1. Objetivo general.	23
2.2. Objetivos específicos.....	23
2.3. Alcances de la investigación.....	23
CAPÍTULO 3. Metodología.	24
3.1. Materias primas.....	24
3.2. Definición de los factores de estudio.	24
3.3. Diseño factorial 2 ⁵	26
3.4. Metodología.	26

3.4.1. Determinación de contenido de potasio (K ⁺) en el biodiesel.....	26
3.4.2. Determinación de los parámetros termodinámicos del biodiesel.....	27
3.4.3. Determinación del perfil lipídico del biodiesel.....	28
3.4.4. Determinación de acidez en el biodiesel.....	29
3.4.5. Determinación del punto de inflamabilidad en el biodiesel.....	30
3.4.6. Determinación de contenido de ésteres en el biodiesel.....	30
3.4.7. Determinación del contenido de glicerina libre y total en el biodiesel.....	30
3.5. Experimentación en RECOPE.....	31
3.6. Obstáculos y dificultades encontradas en RECOPE.....	32
CAPÍTULO 4. Discusión de resultados.....	32
4.1. Selección de las condiciones de reacción.....	32
4.2. Resultado del perfil lipídico.....	33
4.3. Resultados de los parámetros termodinámicos.....	36
4.4. Resultados de las características del biodiesel.....	39
4.4.1. Análisis de densidad del biodiesel.....	39
4.4.2. Análisis de ésteres metílicos de ácidos grasos.....	40
4.4.3. Análisis de punto de inflamabilidad del biodiesel.....	42
4.4.4. Análisis de glicerina en el biodiesel.....	43
4.4.5. Análisis de índice de acidez del biodiesel.....	45
4.5. Resultados del diseño factorial.....	46
4.5.1. Efectos estandarizados del diseño factorial.....	46
4.5.2. Análisis de los efectos principales.....	49
4.5.3. Interacciones entre factores.....	50
4.5.4. Superficie de respuesta.....	51
4.5.5. Residuales del proceso.....	52
CAPÍTULO 5. Conclusiones y recomendaciones.....	53
5.1. Conclusiones.....	53
5.2. Recomendaciones.....	54
CAPÍTULO 6. Apéndices.....	56
6.1. Análisis de materia prima.....	56
6.2. Temperatura inicial de la materia prima.....	57
6.3. Selección de las relaciones molares de la reacción.....	58
6.4. Identificación del perfil lipídico.....	60
6.5. Resultados volumétricos de muestreo de producción.....	63
6.6. Determinación de K ⁺ en las muestras de biodiesel.....	66

6.7. Apéndice de las gráficas de la variación de la densidad con respecto a la temperatura para la determinación de los valores termodinámicos según el modelo del sólido blando.....	67
6.8. Resultados obtenidos de ANOVA.....	70
6.9. Resultado del análisis de biodiesel por parte de RECOPE.....	73
6.10. Muestra de cálculo.....	75
6.10.1. Muestra del cálculo del coeficiente de expansión cúbica (α).....	75
6.10.2. Muestra de cálculo de la entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) del biodiesel.....	75
6.10.3. Muestra de cálculo del parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ_H) de biodiesel.....	75
6.10.4. Muestra del cálculo del parámetro de compresibilidad isotérmica (K_T) del biodiesel.....	76
6.10.5. Muestra del cálculo del coeficiente térmico de presión $\partial p / \partial T V$ del biodiesel..	76
CAPÍTULO 7. Bibliografía.....	77

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Parámetros estándar para un aceite de palma bien preservado.....	6
Cuadro 2. Condiciones de reacción y rendimientos obtenidos para casos de éxito en plantas experimentales en otros países.	13
Cuadro 3. Definiciones de términos que se encuentran dentro del RTCA75.02.43:07.	14
Cuadro 4. Especificaciones técnicas del B100 según el RTCA 75.02.43:07.	15
Cuadro 5. Especificaciones de la planta provistas por el fabricante de la planta experimental.	16
Cuadro 6. Niveles para la implementación del diseño factorial definido por RECOPE	26
Cuadro 7. Condiciones de operación para la determinación del perfil lipídico mediante el cromatógrafo del laboratorio de análisis instrumental de la Universidad de Costa Rica. .	28
Cuadro 8. Cronograma de trabajo para ejecutar en las instalaciones de RECOPE, específicamente en el laboratorio de investigación "El alto de Ochomogo".	31
Cuadro 9. Resumen de los resultados de los ensayos realizados en la planta experimental con 2% (g/100g) de catalizador, 3:1 (mol:mol) relación alcohol:aceite, 600 rpm y 60 minutos de reacción.	33
Cuadro 10. Análisis realizado al aceite de la refinería en el mes de agosto del 2012	34
Cuadro 11. Caracterización del aceite obtenido de la planta experimental de RECOPE mediante cromatografía de gases.	35
Cuadro 12. Valores medios termodinámicos obtenidos mediante la teoría del sólido blando.	39
Cuadro 13. Matriz de factores y efectos analizados mediante el diseño de experimentos.	46
Cuadro 14. Resumen de resultados obtenidos mediante ANOVA para el diseño factorial realizado en la planta experimental.	48
Cuadro 15. Niveles y valores óptimos de los factores que optimizan la producción de biodiesel en la planta experimental.	53
Cuadro 16. Parámetros del aceite al momento del ingreso al plantel de Moín y luego de comprado a COOPERAGROPAL R.L.	56
Cuadro 17. Balance energético para la mezcla de reactivos dentro de la planta experimental para el nivel inferior de metóxido de potasio.	57
Cuadro 18. Balance energético para la mezcla de reactivos dentro de la planta experimental para el nivel superior de metóxido de potasio.	58
Cuadro 19. Cantidades a utilizar para cada factor en la síntesis de biodiesel para la planta experimental.	58
Cuadro 20. Moles a utilizar para cada factor en la síntesis de biodiesel para la planta experimental.	59
Cuadro 21. Relación molar utilizada en cada nivel para los diferentes factores.	59
Cuadro 22. Tabla de identificación de compuestos de ácidos grasos para una muestra de aceite de palma transesterificado.	61
Cuadro 23. Resultados volumétricos de la producción de biodiesel en la planta experimental de la primera réplica de 32 muestras.	63
Cuadro 24. Resultados volumétricos de la producción de biodiesel en la planta experimental de la segunda réplica de 32 muestras.	64
Cuadro 25. Análisis estadístico de la ecuación de mejor ajuste para la determinación de concentración de iones K^+ mediante absorción atómica.	67

Cuadro 26. Constantes geométricas moleculares según Castellón-Elizondo et al. para la determinación de la entalpía de vaporización con el modelo del sólido blando.....	69
Cuadro 27. Efectos estimados para el volumen de biodiesel recuperado.	70
Cuadro 28. Análisis de varianza para los litros recuperados de biodiesel.	71
Cuadro 29. Ajuste estadístico de resultados ANOVA para litros recuperados.....	72
Cuadro 30. Coeficientes de regresión para la ecuación de litros recuperados de biodiesel.	72
Cuadro 31. Análisis de las muestras realizadas por RECOPE según parámetros establecidos por el RTCA 75.02.43:07.....	73

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema a escala de la planta instalada en el Alto de Ochomogo.	3
Figura 2. Mecanismo para la transesterificación de un acilglicerol con un alcóxido de potasio (Lee & Shah, 2011).	7
Figura 3. Métodos de transesterificación de acuerdo con el estado del arte en la producción de biodiesel.	11
Figura 4. Diagrama de la planta experimental construida por BIOenergías de Costa Rica (Puente, Sánchez, & Gómez, 2012).	17
Figura 5. Diagrama de flujo de la pre-producción de biodiesel en RECOPE S.A.	18
Figura 6. Pichingas utilizadas para la producción de metóxido de potasio.	18
Figura 7. Reacción de formación del metóxido de potasio.	19
Figura 8. Diagrama de flujo de la planta experimental de biodiesel provisto por BIOenergías de Costa Rica (Puente et al., 2012).	20
Figura 9. Diagrama de flujo de la producción de biodiesel en RECOPE S.A. continúa de la Figura 5. Diagrama de flujo de la pre-producción de biodiesel en RECOPE S.A.	20
Figura 10. Diagrama de flujo de la post-producción de biodiesel en RECOPE S.A. continúa de la Figura 9.	22
Figura 11. Reactor a escala construido en el laboratorio para la reacción de transesterificación.	25
Figura 12. Equipo utilizado para la precalcínación de las muestras de biodiesel.	27
Figura 13. Equipo para la determinación potenciométrica de pH del biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE	29
Figura 14. Equipo de punto de inflamabilidad de copa cerrada utilizado en RECOPE.	30
Figura 15. Preferencia de la reacción sobre la acilación de cadena de acuerdo con la longitud de cadena.	34
Figura 16. Variación de cajas y alambres para la determinación de la densidad del biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE.	40
Figura 17. Diagrama de distribución de frecuencias para el contenido de ésteres metílicos de los ácidos grasos de las muestras de biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE. Se señala el ámbito de confianza al 95% de probabilidad.	42
Figura 18. Gráfico de distribución de frecuencias para el punto de inflamabilidad con copa cerrada obtenido del análisis de las muestras de biodiesel de la planta experimental.	43
Figura 19. Gráfico normal de probabilidad con un 95% de confianza para la glicerina libre de las muestras de biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE	44
Figura 20. Gráfico normal de probabilidad con un 95% de confianza para la glicerina total de las muestras de biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE S.A..	45
Figura 21. Distribución normal de probabilidad con un 95% de confianza para el índice de acidez de las muestras de biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE ..	46
Figura 22. Diagrama de Pareto para la contribución de los efectos de los factores en la producción de biodiesel en la planta experimental de RECOPE	47
Figura 23. Variación de los efectos de primer orden de los factores evaluados en el diseño factorial mediante ANOVA del resultado volumétrico en la planta experimental.	49
Figura 24. Variación de los efectos de segundo orden de los factores evaluados en el diseño factorial mediante ANOVA del resultado volumétrico en la planta experimental. A: Metanol; B: KOH; C: Agitación; D: Temperatura; E: Tiempo.	51

Figura 25. Superficie de respuesta de los efectos principales obtenida del análisis ANOVA de los rendimientos volumétricos obtenidos del diseño factorial realizado en la planta experimental.	52
Figura 26. Gráfica de contornos de superficie en función de la cantidad de catalizador y metanol a utilizar en la planta experimental.	52
Figura 27. Gráfica de residuales para los volúmenes predichos por la ecuación de mejor ajuste según análisis ANOVA.	53
Figura 28. Cromatograma obtenido del cromatógrafo de gases para la muestra 1.	60
Figura 29. Cromatograma obtenido del cromatógrafo de gases para la muestra 2.	60
Figura 30. Cromatograma obtenido del cromatógrafo de gases para la muestra 3.	61
Figura 31. Análisis de iones K^+ en tres muestras aleatorias del biodiesel producido en la planta experimental.	66
Figura 32. Variación de $\ln p$ vs temperatura para obtener datos de sólido blando del aceite de palma acidificado de RECOPE.	67
Figura 33. Variación de $\ln p$ vs temperatura para obtener datos de sólido blando del biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE.	68

INDICE DE ABREVIATURAS

AOCS	American Oil Chemists' Society
AGL	Ácidos Grasos Libres
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
EN	European Norm
FAME	Fatty Acids Methyl esters
MAG	Ministerio de Agricultura y Ganadería
MINAE	Ministerio de Ambiente y Energía
ONU	Organización de Naciones Unidas
RECOPE	Refinadora Costarricense de Petróleo
RTCA	Reglamento Técnico Centroamericano

RESUMEN GENERAL

Se realizó para RECOPE la optimización de la transesterificación alcalina de aceite de palma con metanol en una planta experimental mediante un diseño factorial de 5 variables (temperatura, agitación, cantidad de metanol, cantidad de catalizador y tiempo de reacción) y 2 niveles.

Se realizó un estudio complementario de variables de control de calidad donde se reporta para el punto de inflamabilidad un valor de $(134,4 \pm 23,8)$ °C al 95% de confianza, una densidad del biodiesel de $(878 \pm 10 \text{ kg/m}^3)$ al 95% de confianza, un contenido de ésteres metílicos de palma $(94,8 \pm 0,4)$ g/100g al 95% de confianza, un contenido de glicerina de $(0,04 \pm 0,01)$ mL/100mL al 95% de confianza y un índice de acidez de $(0,187 \pm 0,048)$ mg KOH/g de aceite al 95% de confianza.

Se determinó que el biodiesel no es apto para su comercialización bajo las condiciones estudiadas y es estrictamente necesario un pretratamiento de la materia prima mediante esterificación ácida.

A través de los resultados experimentales se obtuvo una superficie de respuesta la cual es utilizada para determinar el rendimiento de la reacción para las condiciones estudiadas. Estos valores están descritos por la siguiente relación, para todos los valores positivos:

$$\text{Biodiesel Recuperado (L)} = -25,47 - [0,41 * A - 1,51 \times 10^{-2} * B] - BD * (1,5 \times 10^{-3})$$

En esta relación, se observa la influencia de dos factores con significancia importante: A: Metanol y B: KOH, y una interacción con influencia estadística BD: KOH-Agitación.

CAPÍTULO 1. Antecedentes.

1.1.RECOPE y el biodiesel.

Existe una meta a nivel nacional de obtener carbono neutralidad para el 2021, por lo que el gobierno y todos sus entes fiscalizadores están desarrollando una política enfocada en disminuir la dependencia energética de los hidrocarburos derivados del petróleo. Asimismo, en julio del 2013 se ratificó la Ley de Biocombustibles N° 35091 la cual regía desde el 2010 como un decreto (MAG-MINAET, 2013) en donde se establecen niveles mínimos de mezclas de biocombustibles en los hidrocarburos que son actualmente distribuidos.

Existen programas de desarrollo sustentable, en los cuales se le da el aval a una entidad pública o privada, en este caso RECOPE, para asegurar una reducción de emisiones o incremento de la absorción de los gases que producen el efecto invernadero. Estos proyectos deben, además de la reducción de emisiones, contribuir al desarrollo sustentable del país de acuerdo con sus políticas nacionales de desarrollo (ONU, 2007).

Al respecto, la promoción en producción y uso de biocombustibles es regulada por la Ley 35091 MAG-MINAET. Por esta razón RECOPE podrá producir o comprar directamente a los productores los biocombustibles o materias primas necesarias para la elaboración de combustibles. Se consideran también como opciones viables las alianzas estratégicas con empresas internacionales dedicadas a la producción de biodiesel, sean públicas o privadas, las cuales puedan sobrellevar las necesidades productivas de biocombustibles de manera eficiente. Para generar el apoyo a este tipo de estrategia dentro de la Ley 35091 de Biocombustibles, específicamente dentro del artículo 16, se enfatiza en la autorización a RECOPE S.A. para la adquisición e instalación de plantas, sin especificar tamaño, para la extracción y producción de biocombustibles, su almacenamiento, transporte y comercialización a granel, con materia prima adquirida en el país; tanto en forma pura como mezclado con hidrocarburos (MAG-MINAET, 2013).

En materia de producción de biocombustibles, específicamente en el laboratorio de investigación El alto de Ochomogo, RECOPE mantiene experiencias históricas de producción a pequeña escala en reactores de laboratorio para verificar la viabilidad en la producción de biodiesel a partir de distintas fuentes oleosas. Debido a que se busca la mejor manera de cumplir las necesidades productivas para la integración y homogenización de

biocombustibles con hidrocarburos, se establece como prioridad desarrollar una estrategia fructífera en la investigación de producción de mediana escala (Roldán, 2011).

Consecuentemente, RECOPE ha elaborado predicciones de la demanda futura de los hidrocarburos así como de escenarios productivos económicamente beneficiosos para la institución. Estas proyecciones serán válidas exclusivamente para la demanda del área de transporte y traslado vehicular, descartando una estimación de la demanda global de otros sectores. Se establece que el crecimiento de demanda de hidrocarburos se incrementará un 80% para el 2020 con respecto al 2013, generando una necesidad de mejora en la producción, importación y distribución de biodiesel (Roldán, 2011).

1.2. La importancia de la producción de biodiesel y los retos asociados en RECOPE.

RECOPE busca desarrollar la infraestructura enfocada en la elaboración de mezclas de biodiesel y diesel de petróleo en concentraciones desde el 5% mL/100mL hasta 50% mL/100mL con el objetivo de popularizar el uso de este biocombustible en el territorio nacional.

Mediante la introducción de los biocombustibles se desea disminuir el impacto de la contaminación en el país y así adquirir una carbono neutralidad para el año 2021 (Vargas-Alfaro, 2013), principalmente en San José. El cantón de San José abarca únicamente el 4% del territorio nacional; sin embargo, cuenta con el 75% de la flota vehicular, 70% de la industria nacional y el 60% de la población del país (Herrera & Rodríguez, 2007). Se desea hacer énfasis en los beneficios del biodiesel tales como la reducción de las emisiones de partículas, disminución de los compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera, mayor poder lubricante, alta biodegradabilidad, poco riesgo de su transporte, ausencia de partículas de azufre y la capacidad de aprovechamiento de los residuos de aceites vegetales (Retana-Jimenez, 2008).

La implementación de un proyecto de este calibre buscaría impulsar la agroindustria costarricense y centroamericana asociada a la producción de materias primas para biocombustibles. Como la palma, la higuera, el tempate (*Jatropha curcas*) y otras oleaginosas (IICA, 2006). Dentro de las industrias productoras de materias primas complementarias claves para la producción de biodiesel encontramos, por ejemplo, las extractoras de materiales cáusticos como KOH y NaOH y las de destilación de alcoholes como metanol y etanol.

En el año 2012 se realizó una licitación pública divulgada por el laboratorio de investigación del Alto de Ochoмого en la cual se solicitaba un módulo experimental de evaluación de la producción de biodiesel que cumpliera con los parámetros del Reglamento Técnico Centroamericano, vigente desde el 2007, a partir de un aceite de palma proveniente de la empresa R.L. almacenado en tanques de RECOPE desde el 3 de agosto del 2010 en el plantel de Moín. La licitación fue adjudicada a la empresa BIOenergías de Costa Rica, con el compromiso que se colocara en marcha a partir del segundo semestre del 2012. El módulo fue entregado por BIOenergías de Costa Rica a RECOPE en julio del 2012.

El módulo entregado, denominado a partir de ahora como **planta experimental** tiene el diseño de la figura 1. La planta experimental cuenta con ficha técnica de parámetros mecánicos, especificaciones eléctricas, condiciones de puesta en marcha y requisitos mínimos de operación; pero no existían especificaciones dentro del manual de condiciones óptimas de operación las cuales maximizaran el rendimiento de producción (llamado **output** a partir de ahora).

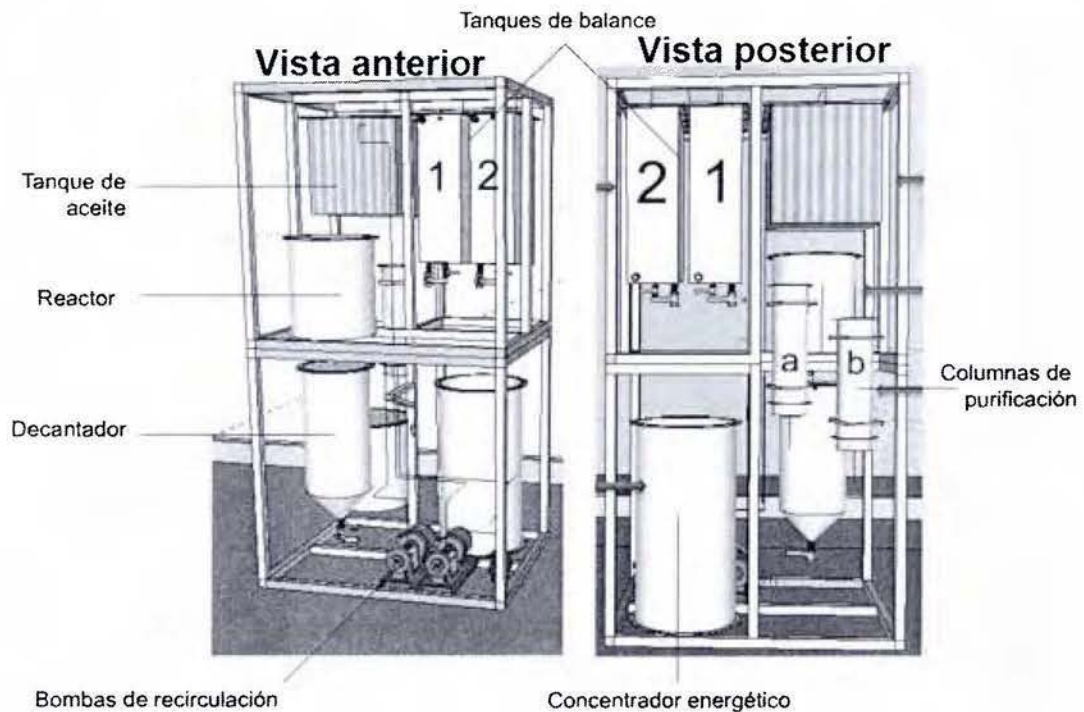


Figura 1. Esquema a escala de la planta instalada en el Alto de Ochoмого.

Se realizó un proceso de transesterificación controlado dentro de los tanques de reacción con el máximo global de *output* posible; para obtener este tipo de información se deben definir las variables claves y evaluar su impacto mediante un diseño experimental que sustente robustamente los resultados que se buscan, complementándolo con información adicional de las propiedades del biodiesel que se obtenga.

Al poder realizar la optimización de los parámetros productivos de la planta a partir de un aceite de palma con más de 24 meses de acidificación se pueden desarrollar esquemas de costos, pronóstico de rotación de inventarios, viabilidad productiva, consumo de materias primas y rentabilidad de equipos, los cuales evalúen y respondan a la factibilidad de puesta en marcha de la infraestructura industrial productiva adquirida.

1.3. Aceite de palma africana.

La producción de biodiesel puede mitigar ciertas necesidades del sector transporte a expensas de materias primas como el aceite de palma africana, esto únicamente si se estimula la producción masiva de estas materias primas. Actualmente existen plantaciones de palma africana que en conjunto suman 49 000 hectáreas, 96% de ellas en el Pacífico Central y Sur. Existen cuatro plantas extractoras, con una capacidad total aproximada de 169 toneladas métricas por hora, las cuales en su mayoría extraen el aceite de palma y lo venden como materia prima para la industria alimentaria. Esta condición genera una necesidad de experimentar con nuevas fuentes oleosas para poder evitar la competencia con este último fin. Es importante mencionar que actualmente no se establece la extensión de tierra como un factor crítico para el abastecimiento de materias primas para la industria productora de biocombustibles (ONU, 2007).

Gran parte de la industria está en manos del sector privado con aproximadamente un 50% de posesión de las plantaciones, mientras que diversas cooperativas poseen 28% del área. El 22% restante lo componen pequeños productores que venden el fruto al sector privado o a una de las cooperativas que poseen su propia planta extractora. Costa Rica exporta la mayor parte del aceite crudo de palma a México. Internamente, el aceite se vende para frituras, la grasa se vende como margarinas (Escobar & Peralta, 2007).

Los frutos de la palmera africana, *Elaeis guineensis*, están siempre sometidos a una fuerte acción enzimática durante su cosecha y manipulación antes del prensado del fruto. Por esta razón, aun los aceites de mejor calidad tienen mayor contenido en ácidos grasos libres que los extraídos de otras semillas. Los aceites se clasifican y cotizan comercialmente sobre la base de su origen geográfico y el contenido de ácidos libres, característico de los aceites de cada localidad. Los procedentes de las plantaciones de Sumatra o Malasia son los de mejor calidad y se venden sobre la base de un 5% de ácidos libres, calculados como ácido palmítico. El aceite de palma tiene un fuerte color rojo anaranjado por su contenido de β -caroteno (0,05%-0,20%). La coloración contundente se puede reducir mediante tratamientos químicos tales como la hidrogenación, oxidación con aire u otros agentes químicos. La consistencia y punto de fusión del aceite de palma depende de su contenido en ácidos libres, este comportamiento se da debido que los ácidos grasos libres tienen puntos de fusión más altos que los triacilgliceroles correspondientes.

La palma africana (*Elaeis guineensis*) como se mencionó en la sección de antecedentes, produce alrededor de 10 kg a 25 kg de frutos de color rojo oscuro por planta. Cada racimo recogido de la palmera produce de 1 000 a 2 000 "coquitos", los cuales contienen de un 35%-60% de masa en aceite dependiendo del contenido de humedad del fruto y el cuidado que se le dé a la planta (Sánchez, 2006).

El aceite de palma recogido del fruto se puede separar en fracciones denominadas: estearina de palma y oleína de palma.

Como parte de su composición química, si bien es cierto se encuentra mayormente compuesto por triacilgliceroles y AGL, se encuentran pequeñas cantidades de mono y diacilgliceroles producto de la acción de lipasas propias del fruto. La extensión, grado y posición de las insaturaciones de las cadenas de sus ácidos grasos le confieren un perfil de composición bastante complejo como el que se aprecia más adelante en el cuadro 22.

Es importante conocer la estructura detallada de los triacilgliceroles presentes en el aceite de palma porque ellos definen directamente propiedades físicas como el punto de fusión y el punto de cristalización. Vemos mayor detalle de los parámetros del aceite de palma en el cuadro 1.

Asimismo es necesario conocer los componentes minoritarios de la matriz del aceite pues estos también pueden intervenir en el proceso de transesterificación. Entre ellos encontramos los carotenoides presentes a concentraciones entre 500 y 700 ppm y

responsables de su color característico, los tocoferoles, presentes como antioxidantes entre 600 y 1 000 ppm y algunos alcoholes alifáticos (Basiron, 1996).

Cuadro 1. Parámetros estándar para un aceite de palma bien preservado.

Parámetro	Media	Ámbito
Valor de saponificación (mg KOH/ g aceite)	195,7	190,1-201,7
Materia no saponificable	0,51	0,15-0,99
Valor de yodo	52,9	50,6-55,1
Punto de fusión	34,2	30,8-37,6
Densidad a 50 °C (g/ml)	0,889	0,888-0,889
Índice de refracción	1,455	1,455-1,456
Punto de enturbiamiento	10,4	6,6-14,3

1.4. Generalidades del biodiesel

El biodiesel es un material combustible que puede ser producido a partir de aceites vegetales, grasas animales y de aceite usado de cocina. En occidente se ha optado mayoritariamente por los aceites vegetales limpios, y para obtenerlos hay plantaciones de colza, girasol o soja destinadas exclusivamente a su producción.

El biodiesel disminuye las principales emisiones de los vehículos, como el monóxido de carbono, los hidrocarburos volátiles y las partículas en el caso de los motores diesel. Además es una fuente de energía renovable que contribuye a la conservación del medio ambiente por lo que representa una alternativa a los combustibles fósiles. (Lay, 2007)

Actualmente no se ha desarrollado un esquema productivo el cual sea competitivo con el precio del diesel de petróleo. Esta limitación es principalmente de carácter político, y establece que aunque los yacimientos de petróleo se estén agotando no existe justificación para utilizar un material alimenticio para la producción de combustibles ("Jefe de Nestle pide poner fin al uso de alimentos en biocombustibles - Empresas | Gestión," n.d.).

El biodiesel producido actualmente en Costa Rica se obtiene mediante un proceso de transesterificación, principalmente entre aceite de palma y metanol. Consiste en la transformación de un éster en otro mediante el intercambio del grupo alcóxido. La transesterificación es una reacción que normalmente ocurre de forma incompleta y es acelerada en presencia de un catalizador alcalino. El proceso de transesterificación consiste en combinar el aceite con un alcohol ligero, normalmente metanol, y como residuo glicerina

que puede ser recuperada y aprovechada, por ejemplo con fines cosméticos, dando mayor valor agregado al proceso (Ma & Hanna, 1999).

La figura 2 presenta los tres pasos involucrados en el mecanismo propuesto para esta reacción.

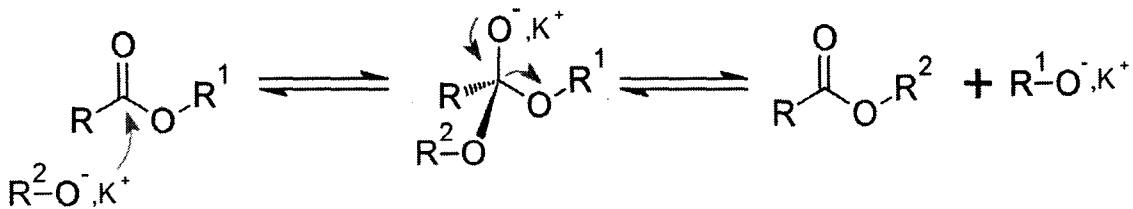


Figura 2. Mecanismo para la transesterificación de un acilglicerol con un alcóxido de potasio (Lee & Shah, 2011).

Los triacilgliceroles son el componente principal del aceite vegetal, consisten de tres cadenas largas de ácidos grasos esterificadas a una molécula de glicerol. Cuando los triacilgliceroles reaccionan con un alcohol, las cadenas de ácidos grasos se pueden hidrolizar del glicerol para dar ésteres de alquilo de los ácidos grasos y glicerina como subproducto.

El metanol es el alcohol más utilizado debido a que, aunque tiene una toxicidad moderada y no proviene de una fuente renovable, tiene un bajo costo en comparación con otros homólogos de cadena corta como etanol, propanol o butanol.

La síntesis de biodiesel puede efectuarse al menos mediante tres procesos distintos:

1. transesterificación del aceite, empleando una base como catalizador (ampliamente usado debido su alto rendimiento y proceso directo de conversión);
2. transesterificación del aceite empleando un ácido como catalizador
3. pretratamiento ácido con una posterior transesterificación alcalina; (que presenta la desventaja de requerir mayor tiempo de proceso).

La mayoría de las plantas productoras de biodiesel utilizan la catálisis alcalina homogénea. Se ha demostrado que los hidróxidos de metales alcalinos como NaOH y KOH son una buena alternativa por su costo, facilidad de manejo y mejores resultados en comparación con los catalizadores ácidos. Si el NaOH o el KOH se disuelven en un alcohol, la disolución resultante contendrá iones hidróxido y alcóxidos en equilibrio. Según estudios

realizados por Caldin y Long en una disolución 0,1 mol/L de NaOH en etanol, 96% de la base total está presente en la forma de ión etóxido (Caldin & Long, 1954).

En la catálisis alcalina homogénea se debe considerar la estructura de los alcoholes a utilizar. La reacción entre hidróxidos metálicos (KOH o NaOH) y alcoholes de cadenas mayores a dos carbonos forma un ión alcóxido el cual tiene una eficacia menor (aprox 20%) para la síntesis de biodiesel (Schuchardt, Sercheli, & Matheus, 1998).

1.4.1. Propiedades energéticas del biodiesel

El biodiesel consiste principalmente en ésteres metílicos o etílicos, dependiendo del alcohol, de ácidos grasos presentes en los aceites. El biodiesel de aceites vegetales principalmente contiene ésteres de ácidos grasos entre C16 y C18.

El biodiesel puede usarse como combustible para motores diesel, empleado como sustituto total (B100); también mezclado con diesel, por ejemplo (B30); o en una proporción baja como aditivo del 1% al 5%. Las denominaciones B5, B10, B20, B30, etc indican el porcentaje en volumen de biodiesel utilizado.

El biodiesel es 100% biodegradable. Si se lo vierte en la tierra, en aproximadamente 21 días desaparece completamente, además su toxicidad es inferior a la de la sal común de mesa (Sharma, Singh, & Upadhyay, 2008).

Tiene un 5% menos de energía específica por unidad de masa con respecto al diésel de petróleo; pero esto se compensa con su mayor número de cetano (55). Se estima que el rendimiento energético de ambos combustibles es esencialmente el mismo.

1.4.2. Ventajas del biodiesel

El uso de biodiesel como combustible disminuye entre un 25% a un 80% de las emisiones de CO₂ producidas por los combustibles derivados del petróleo, constituyendo así un mecanismo importante para disminuir la emisión de gases producidos por el transporte, además puede combinarse con otros combustibles formando una mezcla estable monofásica (Arévalo et al., 2008). Posee la propiedad de prolongar la vida útil de los motores debido a una mayor lubricidad que el diésel de petróleo, e inclusive algunos expertos aseguran que puede duplicar la vida útil del motor. Mientras mayor sea el porcentaje de biodiesel usado, mayor será la reducción de la contribución de dióxido de carbono y dióxido de azufre a la atmósfera.

Para usar este biocombustible no es necesario modificar el motor, no se altera su mantenimiento, el almacenamiento es similar al diésel de petróleo, y tampoco se altera el consumo. La producción de biodiesel supone una alternativa de uso del suelo que evita los fenómenos de erosión y desertificación a los que pueden quedar expuestas aquellas tierras agrícolas que, por razones de mercado, están siendo abandonadas por los agricultores.

Las ventajas ambientales de utilizar biocombustibles como el biodiesel preparados a partir de aceites vegetales y en comparación con el diésel del petróleo incluyen:

- ✓ la materia prima es renovable;
- ✓ las plantas que se utilizan para producir este combustible absorben dióxido de carbono que se produce cuando se queman estos combustibles;
- ✓ cuando se queman desprenden menos partículas y menos gases nocivos que el diésel;
- ✓ cuando se queman no desprenden hidrocarburos policíclicos aromáticos, los cuales tienen actividad carcinogénica;
- ✓ presentan puntos de ignición ("punto de inflamabilidad") altos, que los hacen más seguros para el transporte y el almacenamiento (Narváez, Rincón, Castañeda, & Sánchez, 2008).

Finalmente, se puede usar como aditivo para motores a gasolina (en porcentajes bajos).

1.4.3.Desventajas del biodiesel

Debido a su mayor capacidad solvente que el diésel, puede disolver mangueras viejas o residuos existentes en las líneas de combustible y obstruir los filtros; de tal manera que es conveniente usarlo en vehículos nuevos o en buen estado y cambiar los filtros en menor tiempo. Con respecto al almacenamiento, se presentan problemas como que, al ser un producto hidrófilo y degradable, no puede permanecer largo tiempo almacenado lo cual requiere una planificación exacta de su consumo.

Se pronostica que producir biodiesel se convertirá en una alternativa rentable a futuro debido que posiblemente podrá suplantar al diésel de petróleo. Esto ha causado que exista una gran explotación de plantaciones de palma, la cual ha sido responsable de un 87% de la deforestación de Malasia hasta el año 2000. De igual manera ha sucedido en Sumatra y Borneo, en donde millones de hectáreas de bosque se convirtieron en tierra de cultivo de estas palmeras (Ganadería, 2008).

1.4.4. Métodos para la producción de biodiesel

El método de transesterificación a utilizar es clave en el rendimiento del proceso de preparación de biodiesel. La reacción de transesterificación puede llevarse a cabo con o sin catalizador cuando se utilizan alcoholes alifáticos primarios o secundarios de menos de ocho átomos de carbono (Abbaszaadeh, Ghobadian, Omidkhah, & Najafi, 2012). Se conoce que al no agregar un catalizador la reacción puede tardar más de 10 horas y requiere una gran cantidad de energía para favorecer la reacción; en cambio al agregar un catalizador la reacción se acelera (Diasakou, Louloudi, & Papayannakos, 1998). Si bien el uso de catalizadores encarece los costos de la producción de biodiesel, se ha llegado a esquemas productivos con catalizadores óptimos para la implementación industrial (Mahanbubur Rahman, 2011) dentro de los que encontramos óxidos metálicos como el SrO y CaO.

Los catalizadores heterogéneos resuelven parcialmente el problema fundamental en las reacciones entre alcoholes y triacilglicerol. Sus matrices eliminan las diferencias de polaridad mezclándose con la fase oleosa y favorecen la formación de mezclas multifásicas que aceleran la reacción de transesterificación (Labua, Sriadulphan, & Sangkong, 2008).

Históricamente los triacilglicerol se han transesterificado calentándolos en presencia de un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio químico hacia la formación de los ésteres (Schuchardt et al., 1998) y un catalizador para aumentar la velocidad de reacción. Si este último siempre se mantiene en fase líquida, el proceso se denomina transesterificación catalítica homogénea; sin embargo, si más bien permanece en una fase distinta a la de la matriz aceitosa, se considerará como una transesterificación catalítica heterogénea (Hernández, Santamaría, & Rios, 2009). La figura 3 esquematiza los principales métodos de transesterificación industrial.

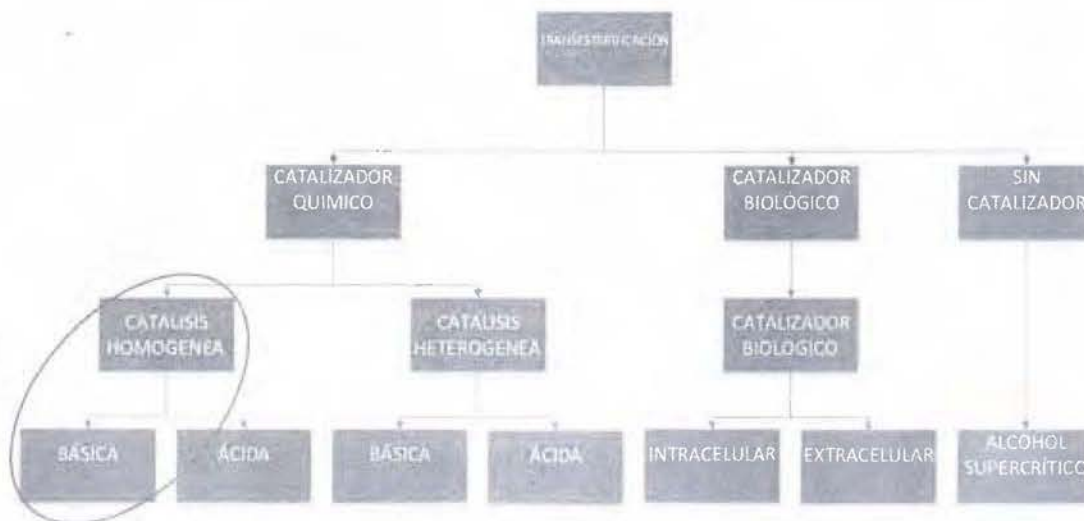


Figura 3. Métodos de transesterificación de acuerdo con el estado del arte en la producción de biodiesel.

1.4.4.1. Catálisis alcalina

Es el tipo de catálisis más utilizada para la producción de biodiesel. Algunas de sus ventajas son su alta capacidad de conversión, bajos tiempos de reacción y menor costo de los catalizadores. Se sabe que la reacción puede proceder hasta 4 000 veces más rápida en presencia de un catalizador alcalino que en una cantidad equivalente de un catalizador ácido (Umer Rashid & Anwar, 2008).

Los procesos industriales más comunes con este tipo de catálisis se efectúan en reactores por lotes, o de agitación continua a temperaturas entre 30°C y 350 °C. En estos procesos es indispensable que los AGL estén presentes en concentraciones menores a 2,0 % (mL/100mL) (Berrios, Siles, Martin, & Martin, 2007).

Los catalizadores a utilizar pueden ser homogéneos o heterogéneos, y su selección va a depender de la materia prima en cuestión. Los catalizadores más utilizados son NaOH y KOH en sistemas "homogéneos"; sin embargo, su presencia residual disminuye la calidad del biodiesel, por lo que se requiere un tratamiento posterior orientado a disminuir el pH (mayor a 12 en el biodiesel) (Sharma et al., 2008). Se han reportado concentraciones óptimas de los catalizadores mencionados para el caso de que la materia prima se encuentre en perfectas condiciones de 1,1% (g/100mL) y 1,5% (g/100mL) respectivamente (Santacesaria, Vicente, Di Serio, & Tesser, 2012). Se ha investigado, una vez que se forma el alcóxido, que en términos de rendimiento el CH₃ONa es mejor que el CH₃OK, siempre y cuando la materia prima tenga menos de un 2% de AGL. Si se tiene una concentración de

AGL por encima de 2% y se utiliza CH_3ONa , se favorece la formación de jabones insolubles en la matriz, en cambio si se utiliza CH_3OK se da una formación de jabones más solubles que son más fáciles purificar con resinas iónicas (Sharma et al., 2008).

La metodología para el cálculo de la cantidad de metóxido necesario para la transesterificación se realiza mediante el número ácido (ASTM D 664), en donde se toma en cuenta los miligramos de KOH necesarios para neutralizar los AGL en un gramo de aceite. Se ha comprobado que el rango del número ácido debe estar entre 2,0 mg KOH/g de aceite y 4,0 mg KOH/g de aceite. A este valor se le agrega 0,35% (g/100mL) extra en caso de la transesterificación de aceite vegetal virgen (Sharma et al., 2008).

Los catalizadores heterogéneos presentan ventajas como la insolubilidad que tienen en el medio de reacción, larga vida útil, resistencia a altas temperaturas sin degradación, gran área superficial, mayor facilidad de separación, purificación y la posibilidad de recuperación mediante filtración, aunque en la mayoría de los casos no son reutilizables. Los más utilizados son el CaCO_3 , CaO , MgO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y SrO (S.Almanza, 2009).

1.4.4.2. Catálisis ácida

El catalizador más utilizado para este tipo de transesterificación es el H_2SO_4 , cuya desventaja es la formación de agua como subproducto y que compromete la reacción en pasos posteriores. Se reporta el uso de sulfato de hierro (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ el cual ha tenido hasta un 97,02% de rendimiento (Sharma et al., 2008).

La catálisis ácida ofrece la ventaja de que esterifica los AGL contenidos en las grasas y los aceites, por lo que en este caso se pudo haber realizado una catálisis ácida en el aceite de palma a disposición de RECOPE. Un aspecto no favorable de la catálisis ácida es su menor velocidad de reacción en comparación con la catálisis alcalina como fue expuesto anteriormente. Además, la catálisis ácida, necesita mayor presión y temperatura, en comparación con la catálisis alcalina. Estas condiciones favorecen la formación de subproductos indeseables como diacilésteres o éteres del glicerilo (S.Almanza, 2009). La catálisis ácida se utiliza principalmente como paso de pretratamiento de la reacción para una posterior transesterificación alcalina (Hayyan et al., 2011).

Existen también procesos de catálisis heterogénea ácida que presenta tiempos de reacción y temperaturas aún mayores que las requeridas en una catálisis homogénea, con la ventaja de que se obtiene un producto de mayor pureza. Se han desarrollado catalizadores ácidos

heterogéneos como las resinas de intercambio catiónico, algunos fosfatos metálicos y el ZnO (Sivaprakasam & Saravanan, 2007).

1.4.5. Casos de éxito de plantas experimentales

En el cuadro 2 se documentan casos de éxito de la puesta en marcha de plantas experimentales en Inglaterra, Japón e India. Estos datos apoyan las condiciones de operación seleccionadas en la evaluación de la planta experimental instalada en RECOPE.

Cuadro 2. Condiciones de reacción y rendimientos obtenidos para casos de éxito en plantas experimentales en otros países.

Metanol (%)	NaOH (%)	Temperatura (°C)	Agitación rpm	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento obtenido (%)
20	1	60	600	90	98 ^A
26	1	65	600	60	95 – 96 ^B
26	1	60	300	40	95 – 96 ^C

Cabe mencionar que, además de los resultados presentados, existen estudios de simulación que han permitido valorar diversos parámetros de proceso con ayuda de software especializado (Lay, 2007).

1.4.6. Uso de B100 y relación de mezcla

Según lo indica RTCA 2007, cada país miembro de la Región Centroamericana tendrá la potestad de definir si utiliza el biodiesel (B100) en motores a diésel diseñados o adaptados para utilizarlo en forma pura o como mezcla con diésel. Mezclas con porcentajes superiores al 0,05 de fracción de volumen (5 % volumen) de biodiesel (B100) con aceite combustible diésel debe cumplir con las especificaciones del RTCA 75.02.43:07.

1.5. Reglamento de las propiedades fisicoquímicas para biodiesel.

En Costa Rica la calidad, las propiedades y las normas técnicas del biodiesel son tomadas del **RTCA**; en este caso en específico está vigente el RTCA 75.02.43:07. Para la elaboración de este reglamento se reúnen expertos de diferentes áreas de los ministerios de industria y comercio en Centroamérica como lo son el MINECO en Guatemala, CONACYT en El Salvador, MIFIC en Nicaragua, SIC en Honduras y el MEIC en Costa Rica.

^A (Leduc, Natarajan, Dotzauer, McCallum, & Obersteiner, 2009)

^B (U Rashid & Anwar, 2008)

^C (Nakpong & Wootthikanokkhan, 2010)

La principal razón de un reglamento centroamericano es poder establecer las características fisicoquímicas que debe cumplir el biodiesel puro para ser comercializado como combustible en la región centroamericana.

1.5.1. Definición de parámetros por el RTCA 75.02.43:07.

Lo primero que se debe realizar es una aclaración de las definiciones principales de las normativas utilizadas para el control del biodiesel, las cuales se muestran en el cuadro 3.

Cuadro 3. Definiciones de términos que se encuentran dentro del RTCA 75.02.43:07.

Términos	Definición
Gravedad API	Función de la gravedad específica a 15,56 °C. (Mendes, Nicolaiewsky, & Medina, 2005)
Biodiesel	Es una mezcla de monoalquil ésteres de ácidos grasos, provenientes de aceites o grasas de origen vegetal o animal, designado como B100
Cenizas sulfatadas	Masa remanente luego de una carbonización de una muestra de B100 la cual se trata con H ₂ SO ₄ , la cual se calienta a sequedad y masa constante.
Densidad	Razón masa/volumen medida a una determinada temperatura cuya unidad de medida es kg/m ³ (Demirbas, 2007).
Ésteres	Son los productos de la reacción completa entre un ácido graso y un alcohol.
Glicerina libre	Es la masa de glicerina remanente en el combustible (Ganduglia, 2009).
Glicerina total	Es la suma de la glicerina libre y la porción de la glicerina de un aceite o grasa que no ha reaccionado o que ha reaccionado parcialmente.
Número de cetano	Es el porcentaje de volumen de n-hexadecano en la mezcla con 1-metilnaftaleno, que produce un combustible con la misma calidad de ignición de la muestra.
Número ácido	Valor que muestra la acidez de una muestra en mgKOH/g de grasa o aceite
Mezcla de biodiesel	Es una mezcla que demuestra el porcentaje de volumen de biodiesel que se encuentra mezclado con una muestra de diesel destilado del petróleo.
Punto de enturbiamiento	Es la menor temperatura a la cual una muestra se niebla demostrando un proceso de cristalización
Punto de inflamabilidad	Es la menor temperatura a la cual una muestra se evapora para formar una mezcla inflamable (Knothe & Gerpen, 2005).
Viscosidad absoluta	Es la medida de la resistencia de una sustancia a fluir (Pa·s).
Viscosidad cinemática	Es el cociente de la viscosidad absoluta entre la densidad (Pa·s).

Cada uno de estos términos son necesarios para entender las características fisicoquímicas para el biodiesel B100 detalladas en el cuadro 4 según el RTCA 75.02.43:07.

Cuadro 4. Especificaciones técnicas del B100 según el RTCA 75.02.43:07.

CARACTERISTICAS	UNIDAD	MÉTODO DE ANALISIS	VALORES
Aditivos	-	-	Reportar ^D
Contenido de ésteres	Fracción de masa (% g/100g)	EN 14103	0,965 (96,5%) min
Gravedad API a 15,56 °C	°API	ASTM D-287	Reportar
Densidad a 15 °C	kg/m ³	ASTM D-1298	Reportar
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	h	EN 14112	6,0 min
Punto de inflamabilidad a copa cerrada	°C	ASTM D93	130,0 min. ^E
Agua y sedimentos	Fracción de volumen (%mL/100mL)	ASTM D2709	0,00050 (0,050) máx.
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	ASTM D 445	1,9-6,5 ^F
Ceniza sulfatada	Fracción de masa (% g/100g)	ASTM D 874	0,00020 (0,020) máx.
Contenido de azufre total ^G	mg/kg	ASTM D 5453	15 máx.
Corrosión tira de cobre 3h, 50°C	-	ASTM D 130	N° 3 máx.
Numero de cetano	-	47 min.	-
Punto de enturbiamiento ^H	°C	ASTM D 2500	Reportar
Residuo de carbón ^I	Fracción de masa (% g/100g)	ASTM D 4530	0,00050 (0,050) máx.
Número ácido	mg KOH/g	ASTM D 664	0,50 máx.
Glicerina libre	Fracción de masa (% g/100g)	ASTM D 6584	0,00020 (0,020) máx.
Glicerina total	Fracción de masa (% g/100g)	ASTM D 6584	0,00240 (0,240) máx.
Contenido de fósforo	Fracción de masa (% g/100g)	ASTM D 4951	0,00001 (0,001) máx.
Temperatura de destilación, temperatura equivalente atmosférica, 90% recuperado.	°C	ASTM D 1160	360 máx.
Sodio (Na) y potasio (K) combinados	mg/kg	EN 14538	5 máx.
Calcio (Ca) y magnesio (Mg) combinados.	mg/kg	EN 14538	5 máx.

^D Se debe presentar MSDS, % agregado al biodiesel y la propiedad que este modifica.

^E Todo valor fuera de especificación hace necesario la determinación de contenido de alcoholes mediante la EN 14110 y no debe sobrepasar el 0,2%

^F El límite superior de viscosidad cinemática de 6,5 mm²/s, es más alto que el del diesel base petróleo y debe ser tomado en cuenta cuando sea utilizado para mezcla.

^G El B100 es una sustancia libre de azufre.

^H Este punto generalmente es más alto que el del diesel.

^I El residuo de carbón debe ser obtenido del 100% de la muestra.

1.6. Proceso de transesterificación en la planta.

1.6.1. Características técnicas de la planta experimental.

La planta experimental se encuentra colocada en una unidad tubular cuadrada de 7,62 cm en dos bloques de 1 m³ con la finalidad de que la planta sea modular y pueda ser modificada por el cliente en caso de no tener el espacio vertical para realizar la instalación. Esta estructura se encuentra recubierta con una pintura epóxica especial teñida de color negro para evitar la corrosión de los materiales como el biodiesel y el metóxido de potasio. Se presentan las especificaciones en el cuadro 5.

Cuadro 5. Especificaciones de la planta provistas por el fabricante de la planta experimental.

Parte	Material	Capacidad (L)	Observaciones
Agitador	Acero	-	Marca: Worldwide Electric P.M.D.C. Motor, 1840 RPM MAX
Tanques de balance	3Cr12 INOX	100	-
Columnas purificadoras	3Cr12 INOX	15	Con malla para poder ser purificadas en contraflujo
Concentrador energético	3Cr12 INOX	100	Recubierto de material aislante. Temp max: 80 °C
Decantador	3Cr12 INOX	55	-
Reactor	3Cr12 INOX	50	-
Tanque de aceite	3Cr12 INOX	80	Recubierto de material aislante.
Tanque de almacenamiento aceite	3Cr12 INOX	154	Recubierto de material aislante.
Tanque de almacenamiento biodiesel	3Cr12 INOX	155	-
Tanque de almacenamiento metanol	3Cr12 INOX	130	-
Acoples rápidos	Aluminio	-	-
Bomba recirculadora	Aluminio	-	-
Bomba para el agua	Aluminio	-	-
Bomba de diafragma	PTFE/HDPE	-	-

Se muestra un esquema de la planta ya colocada en RECOPE para producción en lote por BIOenergías de Costa Rica en la figura 4.

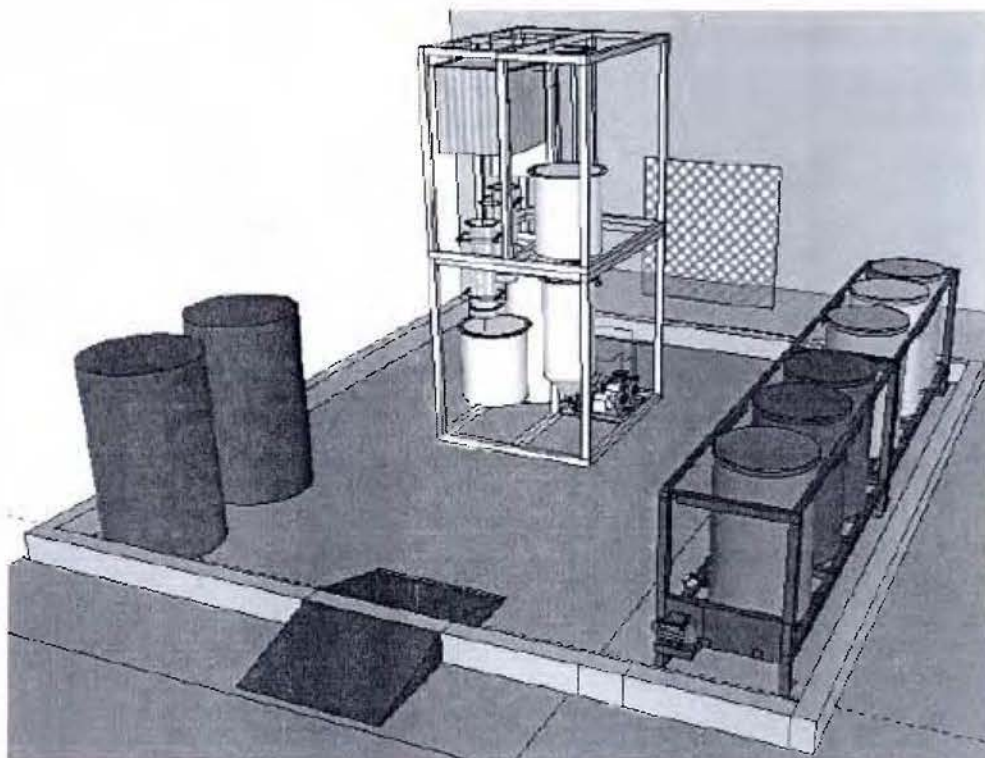


Figura 4. Diagrama de la planta experimental construida por BIOenergías de Costa Rica (Puente, Sánchez, & Gómez, 2012).

1.6.2.Preparación de la materia prima.

El proceso de preparación de materia prima involucra el transporte desde el plantel de RECOPE en Moín hasta el plantel de El Alto de Ochomogo; este proceso tiene un tiempo de espera de una semana y se recomienda realizarlo en estañones de boca ancha con tapa. Como parte de la preparación de la materia prima, el material debe fundirse hasta que su coloración pase de amarillo a color ámbar. Si se omite este paso se encontrarán problemas en pasos posteriores de la transesterificación debido a problemas con la superficie de contacto entre las moléculas (Narváez et al., 2008). Esto se logra encendiendo el concentrador, el cual se encarga de encender las resistencias internas hasta una temperatura máxima de 80 °C y accionar un serpentín que alcanza este punto dentro de los primeros 25 minutos y bajo agitación constante. Una vez fundido el aceite se puede proceder a la próxima etapa, ver figura 5.

Se toma la materia prima y se coloca dentro del tanque de aceite, el cual posee un serpentín interno de cobre que garantiza que el aceite alcance la temperatura deseada de acuerdo con el cuadro 18 o al cuadro 17.

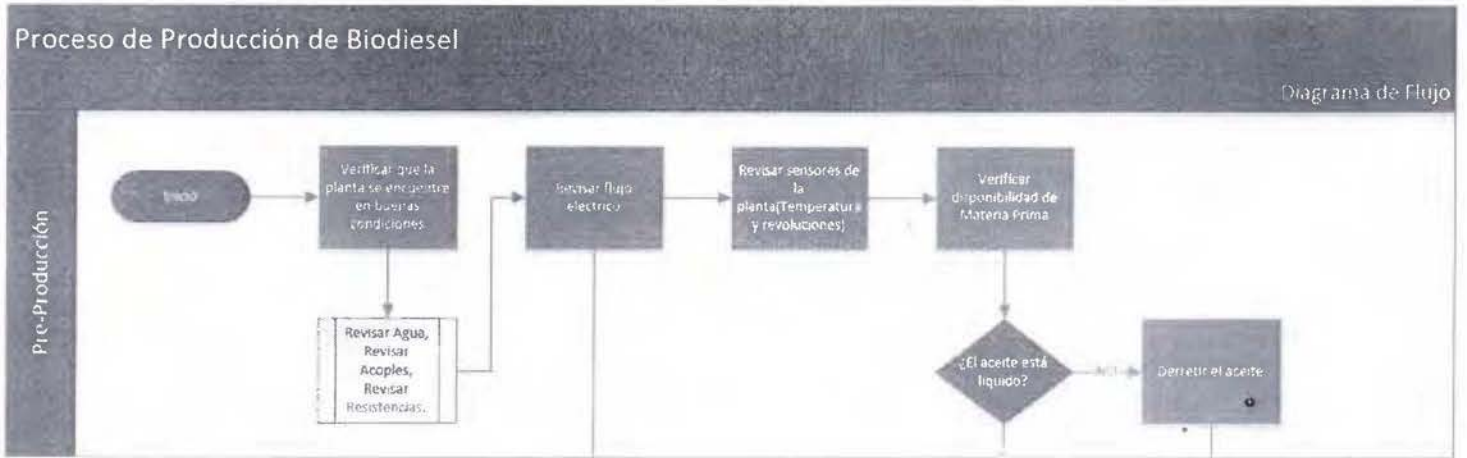


Figura 5. Diagrama de flujo de la pre-producción de biodiesel en RECOPE S.A.

1.6.3. Preparación del metóxido de potasio.

Debido que el volumen de alcohol a utilizar no sobrepasa los 9,0 L se toma como envase de reacción una pichinga de 10,0 L de capacidad. Primeramente para mayor exactitud se vierte el volumen deseado dentro de la pichinga y se cierra para evitar la hidratación del metanol (*Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond Formation*, 2010).



Figura 6. Pichingas utilizadas para la producción de metóxido de potasio.

El segundo paso para la formación del metóxido de potasio (CH_3O^- , K^+) es tomar el beaker plástico de 1 000 mL que se observa en la figura 6 y la masa requerida de KOH. Este paso no debe tomar mucho tiempo debido que el KOH también es higroscópico.

Finalmente se mezclan el KOH y el metanol dentro de la pichinga de 10,0 L. Esta reacción es exotérmica (ver ecuación 1) y tarda aproximadamente 30 minutos en alcanzar una temperatura constante. Esta pichinga se cierra herméticamente luego de alcanzar esta temperatura y se coloca dentro de un estañón con agua para proceder a enfriar el metóxido a la temperatura requerida de acuerdo con el lote que se esté realizando.

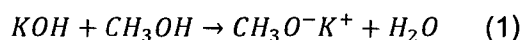


Figura 7. Reacción de formación del metóxido de potasio.

1.6.4.Pre-esterificación de los ácidos grasos.

Para evitar problemas durante la fase de transesterificación básica como la formación de jabones, es deseable que el aceite contenga menos de 0,5% de AGL. La mejor alternativa es realizar una esterificación ácida previa para la reducción de estos AGL; pero este paso no se consideró importante para los fines de esta investigación (Retana-Jimenez, 2008).

1.6.5.Transesterificación.

El proceso de transesterificación en la *planta experimental* va a ser explicado con ayuda de la figura 1 y la figura 8¹.

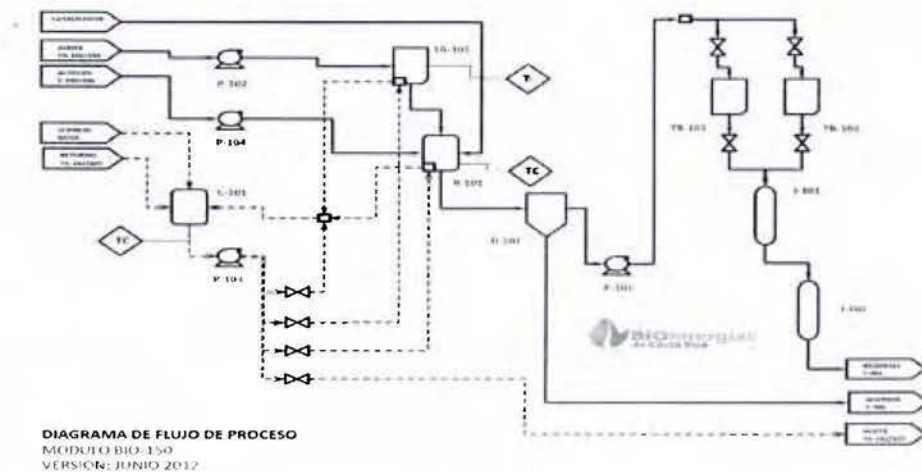


Figura 8. Diagrama de flujo de la planta experimental de biodiesel provisto por BIOenergías de Costa Rica (Puentes et al., 2012).

Una vez alimentado el reactor con el aceite, se enciende el agitador y se lleva a las velocidades indicadas para el ensayo. Ya con el aceite en agitación constante se agrega el metóxido de potasio ($\text{CH}_3\text{O}^- \text{K}^+$). La reacción entra en equilibrio térmico luego de aproximadamente 20 minutos y cada ensayo se deja el tiempo establecido manteniendo la temperatura constante durante todo el proceso, se detalla el proceso en la

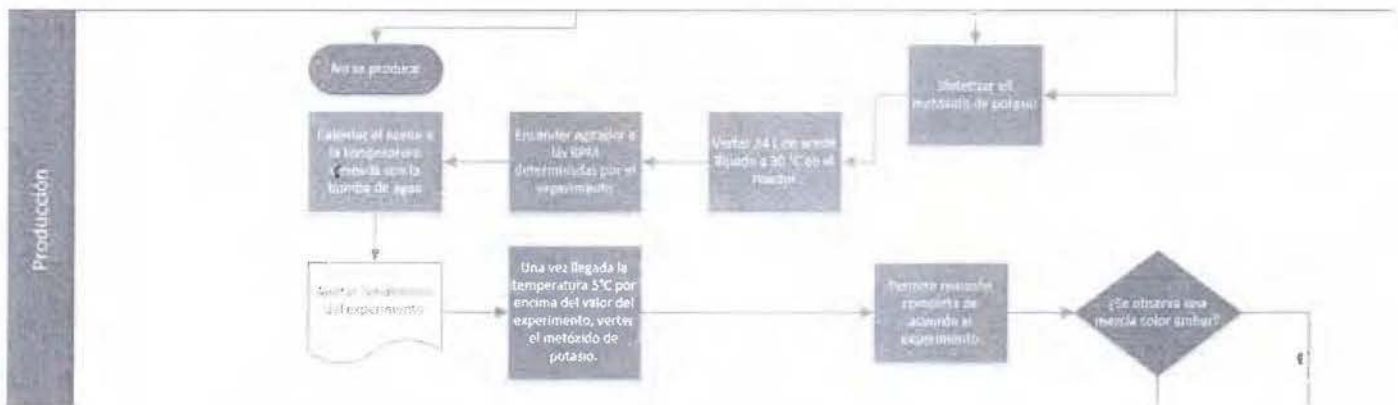


Figura 9. Diagrama de flujo de la producción de biodiesel en RECOPE S.A. continúa de la Figura 5. Diagrama de flujo de la pre-producción de biodiesel en RECOPE S.A.

1.6.6. Separación de las fases.

Cuando el proceso de transesterificación culmina, se conecta el reactor con el decantador y se da un trasvase por gravedad. La separación de la mezcla de reacción toma aproximadamente 40 minutos en completarse y se le puede dar seguimiento con un nivel, en este caso construido con una manguera.

Una vez separada la mezcla de reacción se observan dos fases bien definidas, una superior constituida principalmente por ésteres de metilo y otra inferior rica en glicerina. Esta última se extrajo por gravedad hacia un recipiente con llave en el fondo y se colocó en reposo en un tanque de balance para extraer todo el biodiesel aun en la mezcla, debido que siempre va a existir un porcentaje de biodiesel que se puede recuperar dentro de la glicerina.

1.6.7. Purificación de la fase rica en ésteres de metilo.

Mediante una bomba de recirculación se lleva la fase rica en ésteres de metilo al tanque de balance 1 o 2 (ver figura 1); el cual se conecta con las columnas de purificación a o b cargadas con resina catiónica (Capacidad (Meq/mL): 1.8 mínimo; humedad (%): 50-56; tamaño de partícula (+16 -50 malla) %: 5,1 y temperatura máxima de operación de 121 °C), seleccionada por BIOenergías de Costa Rica, y previamente activada o regenerada.

1.6.8. Regeneración de la resina.

El aspecto de la purificación de la resina se considera clave, en este paso del proceso lo primero que debe hacerse es drenar la columna abriendo las llaves de salida de biodiesel. Se dejan abiertas al menos por 12 horas para garantizar que no hay biodiesel más que el que está absorbido en el volumen de la resina. Este paso es de suma importancia debido que los altos niveles de saturación de biodiesel en la resina disminuyen su viabilidad para ser regenerada de forma adecuada.

A partir de este punto se cuenta con dos posibilidades de purificación, una enfocada en la desorción de la glicerina en la resina y la otra enfocada para la regeneración completa, donde la criticidad de la concentración de biodiesel es primordial.

El primer proceso de purificación es una desorción de la glicerina mediante recirculación en contracorriente con cuatro veces el volumen de la resina y utilizando metanol libre de impurezas. Este proceso toma alrededor de 4 horas a un flujo de 2 volúmenes/min de acuerdo con lo mencionado en la literatura (Haas, 2009). Este proceso tiene su principio en la afinidad que tiene la glicerina con un solvente polar como el metanol, el cual poco a poco irá disolviendo la glicerina en su matriz hasta que la cantidad de glicerina absorbida en la resina sea despreciable. Este proceso no puede ser repetido más de cinco veces por que se pierde la efectividad de la desorción de la resina debido a la fuerza iónica que hay presente en la resina para la concentración de jabón en la matriz (Haas, 2009).

El segundo proceso es más invasivo. Una vez drenadas las columnas, se debe desmontar de la base que las sostiene para posteriormente desarmarlas y verterlas en un

contenedor con capacidad para almacenar toda la resina de la columna y ocho veces su volumen en agua. Esta resina se lava aproximadamente cinco veces con agua para remover la alta concentración de jabones y glicerina adsorbidos, se agrega una disolución 0,15 mol/L de ácido sulfúrico con la cual se deja reposar al menos por 12 horas para desprender los cationes de K^+ y reactivar los puntos activos (Haas, 2008). Como aspecto fundamental para evitar un largo tiempo de secado de la resina, esta se lava con metanol evitando la hidratación de este último (caracterizada por la aparición de un aspecto lechoso). Finalmente se satura con biodiesel limpio y se recargan las columnas para garantizar que esté libre de metanol.

1.6.9. Almacenaje del biodiesel.

Para el producto terminado generalmente se mide el volumen obtenido en cada lote de salida de la planta experimental, se extrae una muestra y posteriormente se coloca en alguno de los cuatro contenedores de acero inoxidable para una caracterización. De ahí se puede detallar si el producto es apto para el uso en vehículos de prueba, ver figura 10.

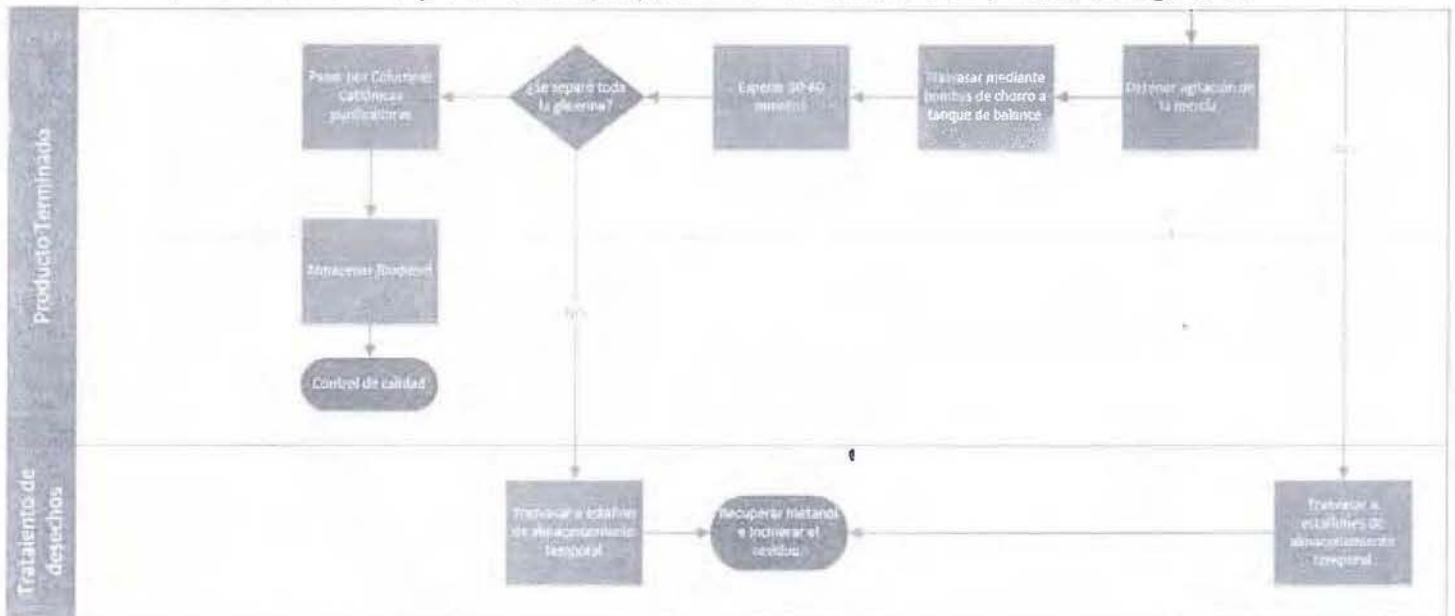


Figura 10. Diagrama de flujo de la post-producción de biodiesel en RECOPE S.A. continúa de la Figura 9.

CAPÍTULO 2. Objetivos.

2.1. Objetivo general.

Optimizar el proceso de producción de la planta de prueba para la producción de biodiesel en el Laboratorio de Investigación del plantel de RECOPE de El Alto de Ochomogo, así como la implementación de un subproceso de purificación de materia prima y producto terminado.

2.2. Objetivos específicos.

- Establecer mediante una búsqueda bibliográfica los parámetros de optimización para la planta experimental.
- Caracterizar el aceite de palma adquirido por RECOPE
- Analizar a nivel de planta experimental y mediante un diseño factorial completo de cinco variables a dos niveles, el efecto de la temperatura, la relación de catalizador-aceite, la velocidad de agitación, la relación molar alcohol-aceite y el tiempo de reacción en la producción de biodiesel
- Obtener los valores óptimos de operación de la planta experimental mediante ANOVA.
- Determinar la cantidad máxima de jabones requerida para saturar resina intercambiadora usada en la purificación del biodiesel.
- Proponer parámetros de operación óptimos para el proceso de producción de biodiesel metílico de palma según las condiciones del aceite y en la planta de prueba de RECOPE.

2.3. Alcances de la investigación.

- El presente estudio contempla la optimización y evaluación estadística del proceso de transesterificación metílica del aceite de palma ácido, almacenado en tanques de RECOPE, en la planta experimental construida por BIOenergías de Costa Rica.
- Como sección complementaria se presenta una caracterización de la resina encargada de la purificación del producto terminado.

CAPÍTULO 3. Metodología.

En este capítulo se muestra la metodología utilizada durante toda la investigación de optimización de la planta experimental. Se incluyen los diferentes equipos así como las diversas materias primas que se utilizaron durante el desarrollo de este proyecto.

3.1. Materias primas.

Aceite de palma: Se utilizó un aceite de palma decolorado en el año 2010. Se realizaron análisis de acidez en el momento de ingreso y se obtuvieron los resultados mostrados en el apéndice (cuadro 16).

Metanol: Número CAS: 67-56-1. Provisto por BIOenergías de Costa Rica, grado técnico con un 95% de pureza.

Hidróxido de potasio: Número CAS: 1310-58-3. Provisto por BIOenergías de Costa Rica, grado técnico al 90% en escamas.

Heptadecanoato de metilo: Número CAS: 1731-92-6. Grado reactivo 99% de pureza.

Heptano: Numero Número CAS: 142-82-5, Provisto por RECOPE, grado HPLC 99% de pureza.

Hidróxido de tetrametilamonio (TMAH): Número CAS: 75-59-2. Provisto por la Universidad de Costa Rica, grado reactivo 25% en metanol.

Éter dietílico CHROMASOLV: Número CAS: 60-29-7. Provisto por la Universidad de Costa Rica, grado reactivo 99% de pureza.

3.2. Definición de los factores de estudio.

Para determinar los factores críticos de la producción de biodiesel en la planta experimental se realizó una revisión bibliográfica en la cual se detallan factores importantes como la temperatura de reacción, cantidad de catalizador, tiempo de reacción (Darnoko & Cheryan, 2000), velocidad de agitación (Berrios et al., 2007), relación entre el alcohol a utilizar y el aceite (Talukder, Wu, Van Nguyen, Fen, & Melissa, 2009), viscosidad y tipo de materia prima (Mendes et al., 2005). Para corroborar la importancia de dichos factores se realizó un análisis cualitativo en el laboratorio con ayuda de un mini reactor como el que se observa en la figura 11.



Figura 11. Reactor a escala construido en el laboratorio para la reacción de transesterificación.

Este reactor tiene una capacidad máxima de 1,2 litros, con estructura de acero inoxidable de 12 cm x 10 cm de alto. El reactor se encuentra sumergido en el baño de un rotavapor. La cubierta del reactor es de polietileno soplado de alta densidad. El agitador es un agitador mecánico de 7 200 rpm máximo. El control de temperatura se efectuó con un termómetro acoplado con un sensor de alta temperatura n° 8613.

Una vez ensamblado el equipo se realizaron ensayos cualitativos para estimar los factores más importantes para la transesterificación del aceite de palma de RECOPE. Cada ensayo se efectuó con volúmenes de 500,0 mL de aceite de palma y se variaron las relaciones molares de metanol: aceite en un ámbito de 3:1-6:1, las cantidades de catalizador KOH en ámbitos de 0,5%-3%, la velocidad de agitación en ámbito de 200 rpm - 800 rpm y el tiempo de reacción en un ámbito de 15 min-60 min.

3.3. Diseño factorial 2⁵.

Para la optimización de parámetros se decidió aplicar un diseño factorial a dos niveles para las cinco variables seleccionadas en la sección anterior (Kılıç, Uzun, Pütün, & Pütün, 2013). Se desarrolló el experimento en la *planta experimental*. Los niveles de las variables se definieron de acuerdo al cuadro 6.

Cuadro 6. Niveles para la implementación del diseño factorial definido por RECOPE

Factor	Nivel Inferior	Nivel Superior
Temperatura (°C)	30	40
Catalizador (g/L)	17	28
Agitación (rpm)	300	600
Relación alcohol – aceite (mol:mol)	6:1	9:1
Tiempo (min)	30	60

La variable de respuesta que se valoró fue el rendimiento volumétrico obtenido en cada ensayo. Este proceso se realizó calibrando una pichinga de 40 litros y rotulándola adecuadamente.

El análisis de los datos de ANOVA del diseño factorial se realizó con el paquete de análisis estadístico gráfico STATGRAPHICS Centurion XVI.I. Los parámetros de probabilidad del análisis del factorial se realizaron con @RISK Industrial 5.5.1 y los gráficos de cajas y alambres se realizaron con Minitab 16.1.

3.4. Metodología.

3.4.1. Determinación de contenido de potasio (K⁺) en el biodiesel.

Se tomaron tres muestras aleatorias de biodiesel y se colocaron dentro de un crisol con tapa. Estos crisoles se sometieron a una precalcificación en una plantilla de digestión Kjeldahl como se observa en la figura 12.

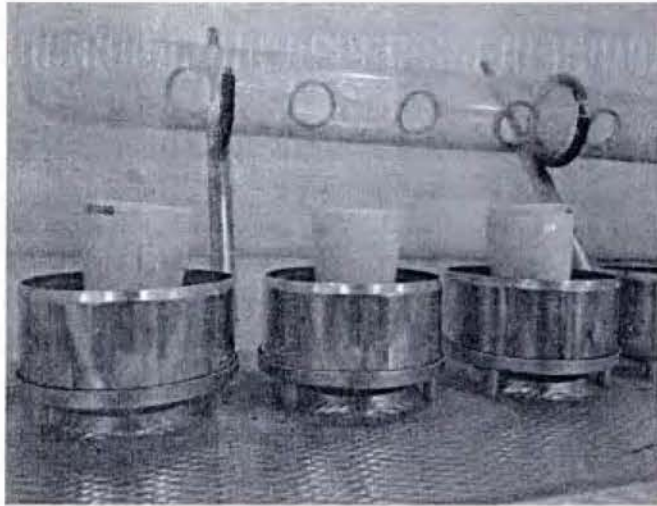


Figura 12. Equipo utilizado para la precalcinación de las muestras de biodiesel.

Posterior a este tratamiento, las muestras se colocaron dentro de una mufla industrial a 550 °C durante 12 horas para obtener una calcinación completa. Finalmente estas se trasvasaron cuantitativamente a balones aforados de 25,00 mL y se enviaron al Laboratorio de Servicios Analíticos (LASA) de la escuela de química de la Universidad de Costa Rica para la cuantificación del contenido de K⁺ por absorción atómica según el método 258.1 (US-EPA, 1974). Los resultados reportados se observan en la figura 31.

3.4.2. Determinación de los parámetros termodinámicos del biodiesel. ⁶

Para la determinación de los parámetros termodinámicos del biodiesel que se muestran en el cuadro 12 se utilizó el modelo del sólido blando (Castellón-Elizondo, Lutz, & Mata-Segreda, 2006). Los materiales utilizados para la determinación fueron una balanza analítica y un picnómetro de 25,00 mL con termómetro incorporado.

El coeficiente de expansión térmica (α) se determinó tomando una muestra de datos del cambio de la densidad de una muestra con respecto a la temperatura. Se graficó en el eje de las ordenadas el logaritmo natural de la densidad del líquido y en el eje de las abscisas la temperatura tal y como se muestra en las figuras figura 32 y figura 33. Luego se realizó el procedimiento que se muestra en el *apéndice* 6.10.1; de todos los valores obtenidos se reporta la mediana.

Para la estimación de la entalpia de vaporización (ΔH_{vap}), se utilizó el coeficiente de expansión térmica (α) y la constante de una molécula amorfa que se observan en el cuadro 26. El cálculo se realizó según el *apéndice* 6.10.2. La determinación del parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ_H) se obtuvo según el *apéndice* 6.10.3. La compresibilidad isotérmica (κ_T) se calculó utilizando los valores del coeficiente expansión térmica (α) y del parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ_H) según el *apéndice* 6.10.4. Finalmente, como último parámetro se calculó el coeficiente térmico de presión $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ a partir de valores ya calculados como la expansión térmica (α) y la compresibilidad isotérmica (κ_T) para dar una expresión la cual se muestra en el *apéndice* 6.10.5.

3.4.3. Determinación del perfil lipídico del biodiesel.

Para la determinación del perfil lipídico del biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE y que se observa en el cuadro 11, se hizo la transesterificación alcalina del aceite de palma mediante la metodología por Metcalffe & Wang (Metcalffe & Wang, 1981). El equipo utilizado fue un cromatógrafo equipado con un detector FID y una columna capilar (polar) 88% cianopropil aril- polisiloxano, de 100 metros de longitud y 0,25 milímetros de diámetro interno. En el cuadro 7 se observan los parámetros del cromatógrafo. Para las mediciones de masa se usó una balanza analítica.

Cuadro 7. Condiciones de operación para la determinación del perfil lipídico mediante el cromatógrafo del laboratorio de análisis instrumental de la Universidad de Costa Rica.

Temperatura inicial del horno	150 °C
Temperatura final del horno	250 °C
Tiempo inicial de calentamiento del horno	0 min
Tiempo final de calentamiento del horno	10 min
Rampa de temperatura del horno	2 °C/min
Temperatura del inyector	220 °C
Temperatura del detector	260 °C
Flujo de gas de arrastre (N ₂)	27 psi
Tiempo de análisis	60 min

Se colocó un vial de 20,0 mL en una balanza analítica y se agregan 0,1 gramos de aceite dentro del vial; posteriormente se agregó 3,0 mL de éter dietílico para disolver la muestra.

Con una micro pipeta graduada se colocaron 0,2 mL de la disolución de hidróxido de tetrametilamonio al 25% en metanol dentro del vial y se agitó durante 5 minutos para que procediera la reacción completa de transesterificación. Luego se agregó 5,0 mL de agua desionizada para separar las fases y se tomó una alícuota de la fase no polar para ser inyectada al cromatógrafo. Los tiempos de retención de los picos obtenidos en los cromatogramas se observan en las figuras figura 28, figura 29 y figura 30; se comparó con los que se muestran en el cuadro 22. Para determinar el porcentaje de cada ácido carboxílico se calculó el cociente del área bajo la curva para el ácido identificado entre la suma de las áreas de todos los picos del cromatograma.

3.4.4. Determinación de acidez en el biodiesel.

Para la determinación del número ácido en las muestras de biodiesel se utilizó la norma ASTM-D664 definida por el RTCA 75.02.43:07. El material utilizado fue un potenciómetro. Los análisis se realizaron a puerta cerrada por Rodrigo González del laboratorio de calidad de RECOPE y se reportan en el cuadro 16.

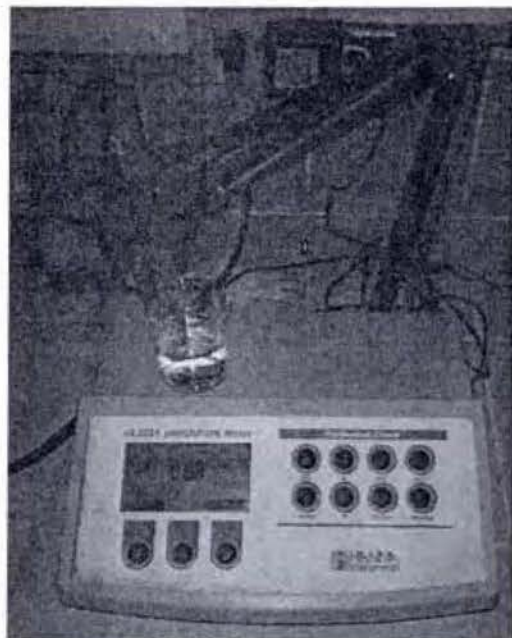


Figura 13. Equipo para la determinación potenciométrica de pH del biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE

3.4.5. Determinación del punto de inflamabilidad en el biodiesel

Para la determinación del punto de inflamabilidad en las muestras de biodiesel se utilizó la norma ASTM- D93 definida por el RTCA 75.02.43:07. El material utilizado fue un equipo como el que se observa en la figura 14 para punto de inflamabilidad de copa cerrada. Los análisis se realizaron a puerta cerrada por Rodrigo González del laboratorio de calidad de RECOPE y se reportan en el cuadro 31.



Figura 14. Equipo de punto de inflamabilidad de copa cerrada utilizado en RECOPE.

3.4.6. Determinación de contenido de ésteres en el biodiesel.

Para la determinación del contenido de ésteres en el biodiesel producido en la planta experimental se utilizó la norma EN-14103 definida por el RTCA 75.02.43:07. El material utilizado fue un cromatógrafo de gases. Los análisis se realizaron a puerta cerrada por Rodrigo González del laboratorio de calidad de RECOPE y se reportan en el cuadro 31.

3.4.7. Determinación del contenido de glicerina libre y total en el biodiesel

Para la determinación del contenido de glicerina libre y glicerina total en las muestras de biodiesel se utilizó la norma ASTM-D6584 definida por el RTCA 75.02.43:07. El material utilizado fue un cromatógrafo. Los análisis se realizaron a puerta cerrada por Rodrigo González del laboratorio de calidad de RECOPE y se reportan en el cuadro 31.

3.5. Experimentación en RECOPE

Se estableció una razón contractual mediante un módulo de práctica profesional remunerada medio tiempo, durante un semestre y a partir del 10 de agosto del 2012. Se estableció una remuneración equivalente al 30% del salario de un profesional A1.

Se establecieron la problemática, los objetivos y el presupuesto de la práctica profesional. Con esto desarrollado se generó un cronograma de trabajo el cual se muestra en el cuadro 8, y el cual tuvo una revisión quincenal para valorar su avance.

Cuadro 8. Cronograma de trabajo para ejecutar en las instalaciones de RECOPE, específicamente en el laboratorio de investigación "El alto de Ochomogo".

Calendarización de actividades realizadas en RECOPE		
Fecha	Rubro	Actividad
13 de agosto, 2012.- 20 de agosto, 2012.	Investigación bibliográfica.	<ul style="list-style-type: none"> Se investigó acerca del estado del arte de la planta experimental de RECOPE Se recopiló información de bases de datos como Science Direct, Espacenet, Wiley&Sons y SpringerLink. Se determinó los valores de las variables a analizar.
20 de agosto, 2012.- 3 de setiembre, 2012.	Análisis preliminar	<ul style="list-style-type: none"> Se realizó un análisis cualitativo preliminar de las condiciones seleccionadas. Se caracterizó la materia prima.
3 de setiembre, 2012.- 21 de enero, 2013.	Diseño experimental	<ul style="list-style-type: none"> Se desarrolló la primera réplica de 32 corridas. Se desarrolló segunda réplica de 32 corridas.
21 de enero, 2013.- 4 de febrero, 2013.	Determinación de parámetros termodinámicos.	<ul style="list-style-type: none"> Se determinó parámetros termodinámicos.
B204 de febrero, 2013.- 1 de setiembre, 2013.	Análisis de muestras.	<ul style="list-style-type: none"> Se determinó la metodología de purificación de la resina. Se determinó el coeficiente de expansión térmica. Se determinó el perfil lipídico del biodiesel. Se determinó la humedad del biodiesel. Se determinó la acidez en el biodiesel. Se determinó el punto de inflamabilidad del biodiesel. Se determinó el contenido de ésteres en el biodiesel. Se determinó el contenido de glicerina libre y total en el biodiesel. Se analizaron los resultados mediante ANOVA.
1 de setiembre, 2013.- 30 de noviembre, 2013	Enriquecimiento de las bases de datos de producción de biodiesel de RECOPE	<ul style="list-style-type: none"> Se escribió el informe de resultados.
Diciembre 2013	Documento final del proyecto	<ul style="list-style-type: none"> Se entregó el documento final.

3.6. Obstáculos y dificultades encontradas en RECOPE.

Durante el desarrollo de la práctica dirigida en RECOPE se encontraron dificultades las cuales retrasaron el trabajo aproximadamente 6 meses. Inicialmente se tuvo problemas con la fusión de la materia prima, pues tomaba aproximadamente cuatro horas derretir suficiente material de los tanques dispuestos para trasvasarlo al reactor y mantener el aceite líquido. Para este problema se construyó un calentador conectado a una línea de vapor (el cual tomó aproximadamente dos semanas en ser construido) el cual tenía una tasa elevada de entrega de calor al aceite; pero no era efectivo debido que no tenía agitación. Se tomó la determinación de construir un nuevo serpentín helicoidal de cobre que fuera colocado dentro de los recipientes del aceite con la tapa abierta para agitar manualmente el aceite. Adicionalmente se tuvo un problema de la importación del heptadecanoato de metilo, reactivo muy importante para la caracterización por cromatografía de gases, el cual tardó aproximadamente dos meses en llegar al país. Este problema se intensificó debido a un problema de disponibilidad de los cromatógrafos de gases en RECOPE los cuales fueron movilizados durante dos meses sin posibilidad de ser utilizados.

Otro obstáculo fue el manejo de las muestras por parte del laboratorio de investigación. Aunque las muestras estaban rotuladas adecuadamente, debido al movimiento constante de las muestras, la identificación de alguna de ellas se borró o cayó lo que las invalidó para los fines del proyecto.

El último obstáculo presentado fue la determinación de la curva de saturación de la resina, debido que el equipo adecuado no se encontraba disponible en RECOPE para utilizar el método de determinación de glicerina. Adicionalmente en determinado momento las dos resinas utilizadas en la purificación del biodiesel fueron mezcladas. Dicho problema dictaminó un impedimento para determinar la saturación de la resina con la exactitud deseada.

CAPÍTULO 4. Discusión de resultados.

4.1. Selección de las condiciones de reacción.

Para seleccionar las condiciones de reacción para implementar en la planta experimental se realizaron ensayos en el reactor de laboratorio. Se seleccionaron la temperatura y el volumen de alcohol en los niveles críticos de interés para RECOPE. Para verificar su importancia se procedió a realizar ensayos cualitativos en la planta experimental. Se muestra los resultados de dicho análisis en el cuadro 9. A partir de la

literatura se analizan la velocidad de agitación, la masa del catalizador y el tiempo de reacción.

Cuadro 9. Resumen de los resultados de los ensayos realizados en la planta experimental con 2% (g/100g) de catalizador, 3:1 (mol:mol) relación alcohol:aceite, 600 rpm y 60 minutos de reacción.

Ensayo	Temperatura(°C)	Resultado cualitativo.
1	60	Jabón
2	50	Jabón
3	45	Menos Jabón
4	40	Menos Jabón
5	35	Aceptable
6	30	Aceptable

4:2.Resultado del perfil lipídico.

En RECOPE se mantiene el aceite de palma desde hace tres años almacenado en un tanque uniformemente calentado a 80 °C. Se muestran los análisis que se realizaron apenas ingresó al plantel de Moín en el año 2010 en el cuadro 16. Para iniciar el experimento se realizaron nuevamente los análisis los cuales se muestran en el cuadro 10. Aunque la determinación no fue tan cuantiosa como los análisis del 2010, se evidencia que la acidez del aceite se había duplicado desde las últimas mediciones. Los ácidos grasos libres aumentaron de un 3,50 % en el 2010 a 6,10% en el 2012. Este último valor equivale a 12,14 mg de KOH/gramo de aceite.

La variación de la acidez se verificó con el número ácido, el cual no discrimina si el mismo es producto de la hidrólisis o de la auto oxidación lipídica (Gan, Tart, Che Man, NorAini, & Nazimah, 2005). La auto oxidación lipídica es una reacción radicalaria en cadena característica de los enlaces insaturados (Raitio, Orlie, & Skibsted, 2012), como los presentes en los ácidos linoleico y oleico, con el oxígeno para favorecer la formación de hidroperóxidos, lo cual da como resultado una tasa de degradación muy elevada y la formación de ácidos grasos libres de cadena corta (Said et al., 2013).

El incremento en el parámetro de humedad y sustancias volátiles de un 0,11% en el 2010 a valores de 5,51% en el 2013 que se observa en el cuadro 10, es producto de su ubicación. El laboratorio del Alto de Ochoмого es un lugar con una humedad relativa de más de 90%, temperaturas medias de 17°C-22°C y una precipitación media de 3 000 mm de lluvia mensual en la época lluviosa (Solano & Villalobos, 2001) lo que favorece que se humedezca la materia prima. Adicionalmente en los contenedores que se trasiega el

material, se encontraron restos de material metálicos, probablemente proveniente de los tanques de almacenaje.

Cuadro 10. Análisis realizado al aceite de la refinería en el mes de agosto del 2012

Muestra	RECOPE		
	Ácidos grasos libres (ASTM D 664) (%)	Impurezas insolubles (Ca 3a-46AOCS) (%)	Humedad y sustancias volátiles (Ca 2b-38 AOCS) (%)
Muestra 1	6,099	26,30	4,708
Muestra 2	6,100	24,60	6,306

Los resultados del análisis de perfil lipídico se observan en el cuadro 11. Se observa que los ácidos palmítico y oleico componen el 76,46% (g/100g) de los ácidos grasos del aceite de palma, mientras otros tres ácidos grasos (linoleico, esteárico, linoleaidico) explican otro 12,80%. Con estos cinco ácidos grasos se puede explicar un 89,26% de la composición del aceite a utilizar, lo cual coincide con los valores reportados en la literatura (Mozzon, Pacetti, Lucci, Balzano, & Frega, 2013).

Es importante conocer la concentración de los ácidos grasos que componen el aceite de palma a utilizar, debido a que estos definen la mayoría de las características físicas tales como el punto de fusión y el punto de cristalización del biodiesel producido (Tan, Ghazali, Kuntom, Tan, & Ariffin, 2009). Además se ha observado experimentalmente que la longitud de la cadena de los ácidos grasos, así como el número de insaturaciones, puede afectar la selectividad de la reacción de acilación de los ácidos grasos (figura 15). Consecuentemente se han identificado las combinaciones más frecuentes de ácidos grasos en el aceite de palma como C16:0- C18:1Δ9- C18:1Δ9 y C18:1Δ9- C16:0- C16:0 lo cual es congruente con los resultados obtenidos (Mozzon et al., 2013).

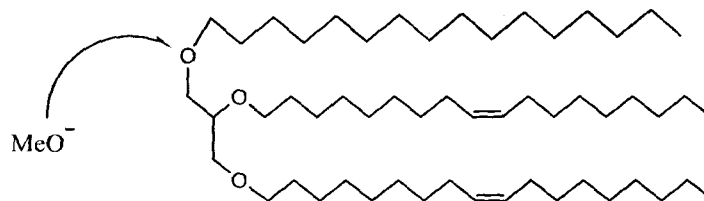


Figura 15. Preferencia de la reacción sobre la acilación de cadena de acuerdo con la longitud de cadena.

Se conoce que existe una influencia de la composición química de los ácidos grasos en las propiedades fisicoquímicas del biodiesel. Por ejemplo, se observa en el perfil lipídico que un 35,68% de ácidos grasos monoinsaturados, al ser transesterificados, presentarán excelentes cualidades en la calidad de ignición, estabilidad del combustible y propiedades cinemáticas a bajas temperaturas (Pinzi, Rounce, Herreros, Tsolakis, & Pilar Dorado, 2013).

Cuadro 11. Caracterización del aceite obtenido de la planta experimental de RECOPE mediante cromatografía de gases.

Composición	Nombre	Nomenclatura
41,26%	Ácido palmítico	C16:0
35,20%	Ácido oleico	C18:1 Δ9
7,26%	Ácido linoleico	C18:2 Δ9,12
4,37%	Ácido esteárico	C18:0
7,01%	Sustancias no identificadas	-
1,76%	Ácido linolelaídico	C18:2 Δ9t,12t
1,01%	Ácido mirístico	C14:0
0,38%	Ácido tricosanoico	C23:0
0,32%	Ácido g-linolénico	C18:3 Δ6,9,12
0,31%	Ácido láurico	C12:0
0,27%	Ácido cis-11,14-eicosadienoico	C20:2 Δ11,14
0,25%	Ácido linolénico	C18:3 Δ9,12,15
0,21%	Ácido eláídico	C18:1 Δ9t
0,15%	Ácido palmitoleico	C16:1 Δ9
0,12%	Ácido cis-10-pentadecenoico	C15:1 Δ10
0,10%	Ácido heptadecanoico	C17:0
0,04%	Ácido araquidónico	C20:4 Δ5,8,11,14

4.3.Resultados de los parámetros termodinámicos

Es de suma importancia que se determinen los parámetros de biodiesel producido en la *planta experimental* de RECOPE

$$\alpha = -\left(\frac{d \ln \rho}{dT}\right) \quad (1)$$

$$\Delta H_{vap} = \frac{Constante}{\alpha} \quad (2)$$

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m}} \quad (3)$$

$$K_T = \frac{\alpha \cdot T}{\delta_H^2} \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{K_T} \quad (5)$$

Estos valores se determinan para verificar que las propiedades termodinámicas del biodiesel producido en RECOPE son conformes a lo reportado en otros análisis de biodiesel con las características adecuadas para su comercialización en otros países.

El coeficiente de expansión térmica (α) se determina debido que es una medición simple de realizar mediante la cual se evalúa el cambio de la densidad con respecto a la temperatura; esta determinación se considera importante para el cálculo del cambio del volumen al momento de transportar grandes cantidades en donde se somete el biodiesel a un gradiente de temperatura. En función de la determinación del coeficiente de expansión térmica se pueden determinar mediante los parámetros del cuadro 26 la entalpia de vaporización (ΔH_{vap}), la cual informa sobre la energía necesaria para separar moléculas y vaporizar el biodiesel. Consecuentemente, a partir de la entalpia de vaporización se pueden realizar otras determinaciones de parámetros como el parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ_H) (ecuación 3), el cual refleja la energía cohesiva de un material y la compresibilidad isotérmica (κ_T) (ecuación 4) que se utiliza para determinar la potencia que va a brindar el biocombustible dentro de un motor al momento de su combustión.

Finalmente, como último parámetro se calcula el coeficiente térmico de presión $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ el cual puede ser utilizado para determinar la presión máxima o el cambio de la densidad de un biodiesel en un volumen confinado.

Se determinó el coeficiente de expansión cúbica (α) y se observó que el valor obtenido para el aceite de palma es un 37,5% mayor que el del biodiesel. Además el valor reportado para el biodiesel de $8,00 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ es congruente con el reportado en la literatura de $8,35 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Silva et al., 2013). Es de vital importancia realizar el estudio del efecto de la temperatura sobre el aceite y el biodiesel en aspectos como la densidad y la viscosidad cinemática. Un incremento del coeficiente de expansión cúbica significa una disminución de la densidad del líquido, lo que causaría una pérdida de la potencia de un motor; este fenómeno sucede debido que necesita inyectar mayor volumen, dado que a menor densidad de un material mayor será el volumen que del material para mantener el mismo nivel de potencia como resultado del calentamiento del combustible (Silva et al., 2013). Al conocer el coeficiente de expansión cúbica, se puede determinar un cambio de volumen para calcular aspectos comerciales de compra y venta de materias primas, debido a que un aumento de 10°C en un metro cúbico pueden representar hasta 80 litros más de biodiesel en 1 000 litros (Aparicio, Guignon, Rodríguez-Antón, & Sanz, 2007).

Se determinó por igual la entalpía de vaporización (ΔH_{vap}); se conoce que un aumento en el coeficiente de expansión térmica sucede a raíz de un aumento de la energía cinética de las partículas, lo que aumenta su amplitud de oscilación y en consecuencia un aumento del volumen. Según Castelón-Eizondo *et al*, este comportamiento llegará a tal punto en el cual las moléculas se disocian a un estado de agregación gaseoso, se podrá medir este cambio mediante ΔH_{vap} (kJ/mol). El valor resultante fue de 103,10 kJ/mol el cual es congruente con el resultado reportado por los autores del modelo del sólido blando de 106 kJ/mol para el biodiesel metílico de palma, sólo un 2,81% de diferencia. Recientemente se publicó un artículo en el cual se realiza el cálculo de la entalpía de vaporización mediante una ecuación obtenida de datos experimentales. Utiliza un modelo el cual toma como proporcional el aumento de la longitud de cadena con respecto a un incremento de la entalpía de vaporización ΔH_{vap} (kJ/mol) (Samarov, Nazmutdinov, & Verevkin, 2012), el modelo se calculó únicamente con ésteres saturados. Este describe con cierta precisión el resultado de los valores del biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE La ecuación 6 es la utilizada para el cálculo, en la cual se toma como N_c el número de carbonos presente para el ácido graso seleccionado:

$$\frac{\Delta_l^g H_m(298,15K)}{kJ\ mol} = 30,15 + 4,49N_c \quad (6)$$

Con dicha ecuación, se obtiene un valor promedio ($\Delta H_{vap}=107,378$ kJ/mol), debido que se toma como referencia que un 40% de la composición del aceite de palma son moléculas de C16 ($\Delta H_{vap}=101,99$ kJ/mol) y el otro 60% son moléculas de C18 ($\Delta H_{vap}=110,97$ kJ/mol). Dicho valor está desviado un 4,15% del valor experimental, lo que también sugiere que los valores obtenidos experimentalmente son acordes con un biodiesel conforme a las características de estándares internacionales. Las razones de estas pequeñas variaciones entre los valores teóricos y los valores experimentales pueden deberse a el cambio en el perfil lipídico del lípido de palma africana por la significativa cantidad de ácidos grasos libres iniciales que se transformaron en jabones durante la transesterificación. (Verevkin et al., 2009).

Se realizó la determinación del parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ_H) y se obtuvo como resultado $16,82$ J/cm³, que también coincidió con lo reportado por Castellón-Elizondo *et al.* ($17,3$ J/cm³). En otro a Medina Gonzalez *et al.* reportan un valor de $17,15$ J/cm³, el cual se obtiene mediante un modelo semejante (Medina Gonzalez, Caro, Thiebaud-Roux, & Lacaze-Dufaure, 2007). Se observa que la desviación máxima con los datos reportados es de un 2,77%; estos valores sirven para determinar la factibilidad que el biodiesel forme una mezcla homogénea con el diesel del petróleo el cual tiene un parámetro de solubilidad $\delta = 13,91$. Aunque se conoce que la solubilidad máxima ocurre cuanto los líquidos tienen el mismo valor del parámetro de solubilidad de Hildebrand, existe cierto porcentaje de mezcla cuando los valores no varían en más de $\sim 5,2$ J/cm³. En otras palabras, que siempre y cuando el valor del parámetro de solubilidad del biodiesel no sobrepase $19,1$ J/cm³ o caiga por debajo de $8,7$ J/cm³, no habrá problemas en la miscibilidad de los líquidos (Schulte, 2007).

Se determinó la compresibilidad isotérmica del biodiesel (K_T), obteniéndose un valor de $8,74 \times 10^{-10}$ Pa⁻¹ para el biodiesel que difiere un 17,62% del valor reportado por Castellón-Elizondo *et al.* ($7,2 \times 10^{-10}$ Pa⁻¹) y un 20,59% de valor reportado por Pratas *et al.* ($6,94 \times 10^{-10}$ Pa⁻¹) (Pratas, Oliveira, Jos, Pi, & Coutinho, 2011). Experimentalmente se conoce que el coeficiente de compresibilidad isotérmica del biodiesel no varía dentro del intervalo de 0 atm y 1 000 atm y entre 0°C y 100°C (Aparicio et al., 2007), por lo cual la variación se debe a los diferentes tipos de biodiesel evaluados. Es importante determinar estas variaciones por el desempeño que pueda tener el biocombustible en el proceso de

inyección dentro del motor. La compresibilidad isotérmica se valora en el aspecto de la velocidad en la cual ingresa el biodiesel al motor, debido que su densidad es mayor a la del diesel, su tasa de ingreso será mucho menor, lo cual afecta la combustión directamente (Ozsezen, Canakci, & Sayin, 2008).

Finalmente se determinó el coeficiente de compresibilidad isocórico $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ con un valor de $9,66 \times 10^5$ el cual se encuentra un 15,26% desviado del valor reportado por Castellón-Elizondo *et al.* para el biodiesel metílico de palma $1,14 \times 10^6$. Desafortunadamente, no existen más valores reportados en la literatura para la parametrización de la veracidad del resultado. Este parámetro sirve para verificar el comportamiento en el punto de la combustión dentro de los pistones de un motor, lo cual va a estar asociado a la potencia que se pueda obtener en un volumen definido.

Cuadro 12. Valores medios termodinámicos obtenidos mediante la teoría del sólido blando.

	Aceite	biodiesel
α (K ⁻¹)	0,0011	0,0008
ΔH_{vap} (kJ/mol)	164,0522	103,1014
δ_H (J cm ⁻³) ^{1/2}	12,5165	16,8236
κ_T (Pa ⁻¹)	2.13×10^{-9}	$8,74 \times 10^{-10}$
$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (Pa K ⁻¹)	5.35×10^5	$9,66 \times 10^5$

4.4. Resultados de las características del biodiesel.

4.4.1. Análisis de densidad del biodiesel.

Los resultados experimentales de los análisis de densidad se muestran en la figura 16, en la cual se puede apreciar la media de 878 kg/m^3 . Se observa que también hay valores extremos los cuales se encuentran en el ámbito de 873 kg/m^3 - 879 kg/m^3 pero que son congruentes con los diversos valores reportados en la literatura. Estos valores se encuentran sesgados hacia la derecha, como consecuencia se observa que la mayoría de datos van a cumplir especificaciones. Se observa que los límites inferiores del ámbito de la densidad igual cumplen con lo especificado con la norma. Por ejemplo, para el aceite de palma a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ se reportan valores de 878 kg/m^3 (Baroutian, Kheireddine, Aziz, & Meriam,

2008); 876 kg/m³ (Benjumea, Agudelo, & Agudelo, 2008), 875 kg/m³ (Meng, Jia, & Wang, 2013).

Al conocer la densidad se puede categorizar con cierta confianza la calidad del biodiesel que se produjo; sin embargo, también es importante determinar el número de cetano y viscosidad cinemática, propiedades que influyen directamente el proceso de inyección y el rendimiento del motor (Meng et al., 2013).

De la misma forma, es importante tener un control de la densidad del producto al momento de realizar mezclas de biodiesel con diésel de petróleo. La densidad del biodiesel es mayor que la del diésel, no obstante el biodiesel tiene menor potencial energético por lo que se debe inyectar mayor cantidad de combustible al motor para obtener la misma cantidad de energía. Se ha observado que mezclas hasta de B20 no presentan cambios en la densidad del diésel de petróleo, que es de 832 kg/m³ (Alptekin & Canakci, 2008).

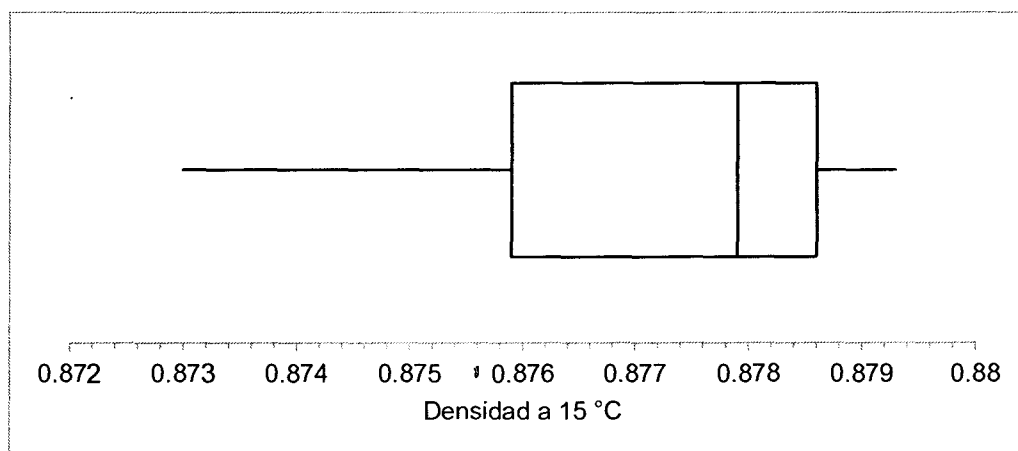


Figura 16. Variación de cajas y alambres para la determinación de la densidad del biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE.

4.4.2. Análisis de ésteres metílicos de ácidos grasos

Para caracterizar una muestra de biodiesel, se realiza la medición del contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME por sus siglas en inglés) producidos luego del proceso de la transesterificación. Esta prueba es considerada de las más importantes para determinar la calidad del producto. Según se observa en el cuadro 4, para la determinación de FAME se utiliza la norma europea EN 14103 la cual establece que el mínimo porcentaje de conversión debe de ser de un 96,5% para que la calidad del biodiesel sea aceptada. De acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente, mostrados en la figura 17, se determina que el biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE tiene una

distribución normal, la cual fue determinada mediante el indicador de Kolmogorov-Smirnoff, del porcentaje de FAME con una media reportada de $94,8 \pm 0,4$ % al 95% de confianza. Se observa que el valor está por debajo de lo establecido en la norma, sin embargo es un valor relativamente cercano lo cual permitiría su valoración mediante pruebas cuantitativas que no son parte de este estudio. Según los valores estadísticos, este biodiesel tiene cero por ciento de probabilidad de cumplir con las especificaciones. Se propone como causa principal del bajo rendimiento en el porcentaje de transesterificación del biodiesel, es la presencia de ácidos grasos libres los cuales reaccionan con parte del catalizador cuando se agrega el metóxido de potasio para producir jabones. Esta situación promueve la competencia por el metóxido de potasio entre la transesterificación y la saponificación, que en consecuencia reduce el porcentaje de rendimiento de FAME y complica el proceso de separación debido a la formación de emulsiones (Taufiq-Yap, Lee, Yunus, & Juan, 2011). Existen causas secundarias como la presencia de humedad en la materia prima, este factor causa un aumento en la probabilidad de que la reacción dé como resultado un menor porcentaje de FAME y un mayor porcentaje de jabones (Chandra-Joshi, 2008).

Se han estudiado diversas maneras de eliminar los ácidos grasos libres de la materia prima. Dentro de los métodos estudiados se propone deshumedecer la materia prima con materiales desecantes, el uso de resinas iónicas para la eliminación de los ácidos grasos libres y un proceso de transesterificación ácida (Mazubert, Poux, & Aubin, 2013).

El parámetro obtenido es muy importante bajo condiciones de almacenamiento prolongado, debido que se reporta que el biodiesel que contenga un bajo nivel de porcentaje de FAME tiene una tendencia mucho mayor a sufrir oxidación, de hasta un 25% en 2 meses lo que resulta en una disminución importante de su capacidad combustible (Kleinová, Cvengrošová, & Cvengroš, 2013). Esto a raíz de la acción de las lipasas y lipoxigenasas presentes en el biodiesel las cuales se encargan de separar las cadenas de los ácidos grasos en varios segmentos, de los cuales podemos obtener alquenos, aldehídos, polímeros y radicales libres.

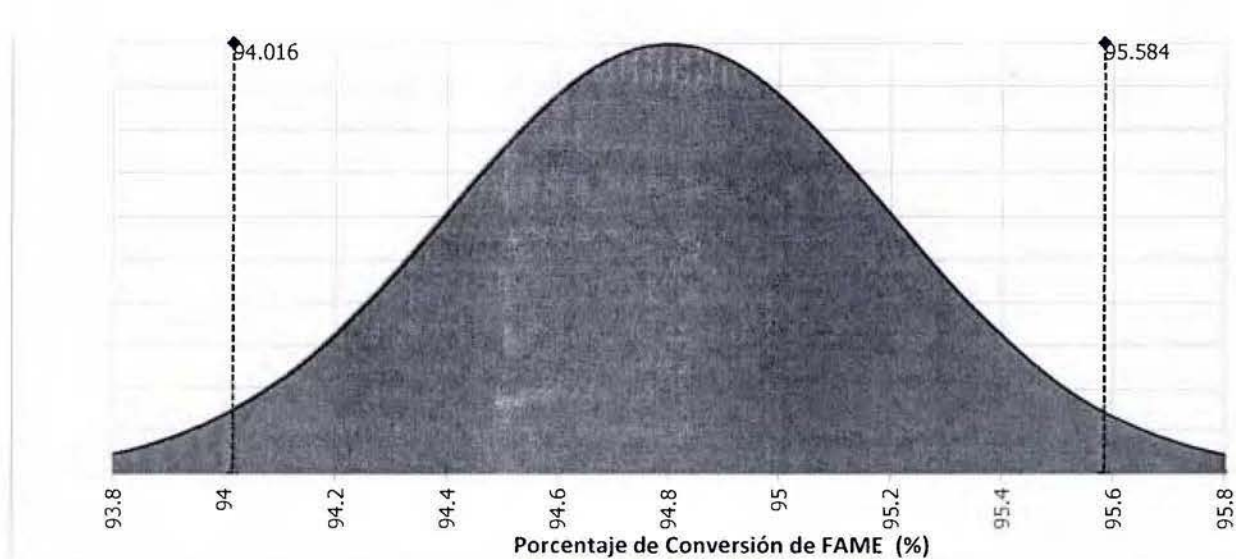


Figura 17. Diagrama de distribución de frecuencias para el contenido de ésteres metílicos de los ácidos grasos de las muestras de biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE. Se señala el ámbito de confianza al 95% de probabilidad.

4.4.3. Análisis de punto de inflamabilidad del biodiesel

Otro método para la caracterización del biodiesel es el punto de inflamabilidad, en el caso de las muestras analizadas en el laboratorio de investigación el resultado se observa en la figura 18. Este parámetro está regido por la norma ASTM D93 la cual establece que el mínimo valor de punto de inflamabilidad aceptado es de 130°C, no obstante en la normativa europea EN 14214, el valor que se especifica es de 120 °C y en la normativa brasileña ANP07/2008 se establecen 100°C (Carareto, Kimura, Oliveira, Costa, & Meirelles, 2012). Se observa que no hay coincidencia en las normas utilizadas a nivel internacional; sin embargo, dado que en Costa Rica aplica la ASTM D93, será este límite sobre el que se analizará a continuación el punto de inflamabilidad. Es importante mencionar que el punto de inflamabilidad del diesel de petróleo oscila entre los 38°C hasta los 55°C, dependiendo de la clase de diesel.

Retomando la figura 18 se observa que los resultados de las muestras analizadas tienen una distribución normal con una media de $134,4 \pm 28,7$ °C al 95% de confianza. Estos resultados evidencian que únicamente un 55% de los resultados se encuentran por encima de los valores necesarios para que el biodiesel sea adecuado para su comercialización. El otro 49% restante tendría que ser rechazado o reprocesado lo que no es un número favorable para la planta experimental.

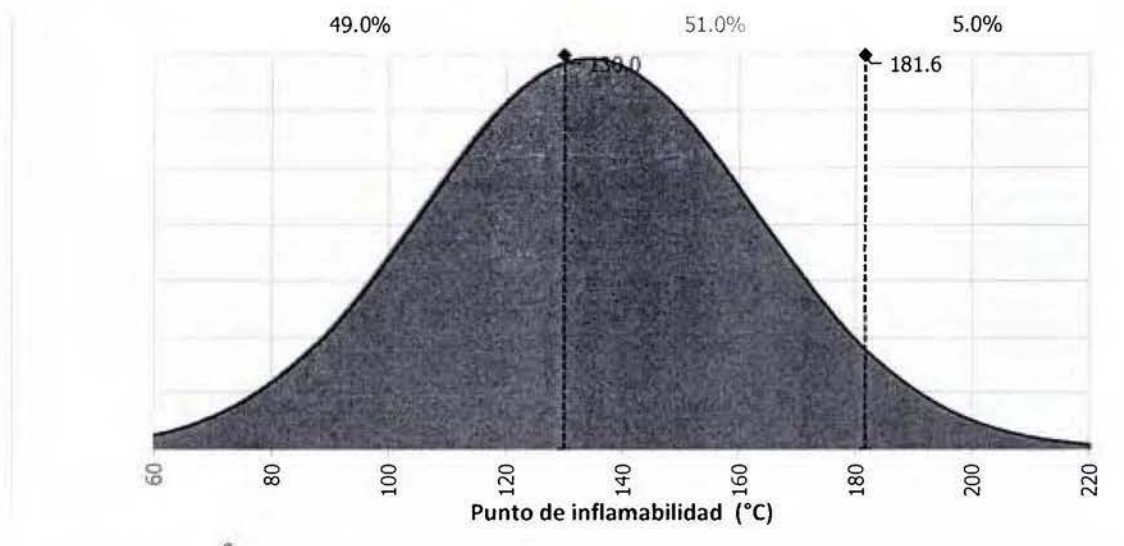


Figura 18. Gráfico de distribución de frecuencias para el punto de inflamabilidad con copa cerrada obtenido del análisis de las muestras de biodiesel de la planta experimental.

Este resultado desfavorable se debe muy probablemente a que el proceso de producción de biodiesel mediante transesterificación homogénea alcalina procede con un gran exceso de metanol y, aunque la mayoría de metanol se disuelve en la glicerina, siempre permanece una porción significativa debido a la alta proporción de jabones que se forman.

Se han realizado experimentos para la determinación de la pureza del biodiesel respecto a la contaminación con metanol, y se ha determinado que este siempre está presente al menos en un 0,004% g/100g (Boog, Silveira, de Caland, & Tubino, 2011). En estos experimentos se encontró que hay una relación en la cantidad de alcohol residual en las muestras y el punto de inflamabilidad de cada muestra (Boog et al., 2011). De acuerdo con los valores experimentales determinados en RECOPE para el punto de inflamabilidad en el ámbito de 80°C-200°C se puede determinar que la cantidad de metanol en la muestra es de menos de un 0,2% (g/100g) (Boog et al., 2011). Este valor es importante debido a que se puede llegar a conocer la posible toxicidad del biodiesel en caso de que sea comercializado con esa cantidad de metanol.

4.4.4. Análisis de glicerina en el biodiesel.

Los valores de glicerina libre según los análisis realizados en RECOPE se comportan de acuerdo con una distribución normal, según Anderson-Darling, con una media de $0,04 \pm 0,01$ % (mL/100mL), un nivel de confianza de 95%. Se observa que de acuerdo con el análisis probabilístico, solamente un 4,6% del biodiesel aprobarían la norma por la cantidad de glicerina libre presente en el biodiesel. Este problema probablemente surge a

raíz de la velocidad de flujo a través de las columnas de purificación, ya que en la literatura se señala que el flujo debe ser de 250 mL-500 mL por minuto al ingreso de la columna para aumentar el tiempo de residencia y aumentar la calidad del biodiesel obtenido (Sdrula, 2010).

A continuación se presentan los análisis de la glicerina, tanto de glicerina libre en la figura 19 y como de la glicerina total en la figura 20. En ambos casos se observa que no es posible para el proceso de purificación del biodiesel mediante columnas eliminar la glicerina por debajo de los límites establecidos por la norma RTCA 75.02.43:07. Los altos niveles de glicerina, ya sea libre o ligada a las moléculas de ésteres metílicos causan desgaste en el inyector de combustible y depósitos en los cilindros en motores diesel, reduciendo la vida del motor. Estos materiales pueden causar problemas operativos a corto plazo, a bajas temperaturas en motores diesel.

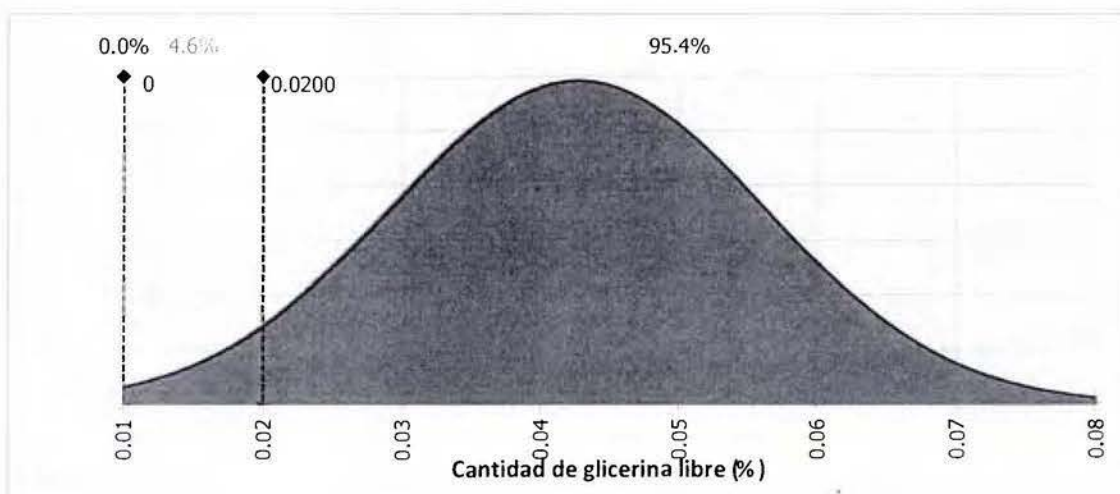


Figura 19. Gráfico normal de probabilidad con un 95% de confianza para la glicerina libre de las muestras de biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE

Para la glicerina total los resultados obtenidos mediante el análisis en RECOPE se ajustan a una distribución normal con un 95% de confianza con valores de $0,37 \pm 0,08$ % (mL/100mL). Estos resultados se consideran casi el doble de lo permitido que es 0,24%. Al igual que la glicerina libre, se realiza un análisis probabilístico y se llega a la conclusión de que únicamente un 4,6% de las muestras tendrán un valor aceptable de acuerdo con los esquemas de producción necesarios.

La presencia de glicerina en los biocombustibles se considera un problema principalmente por las emisiones de acroleína producto de la combustión de la glicerina. Esta sustancia se

reporta tóxica e irritante en concentraciones de 7,5 µg/día por kilogramo (McNeil, Day, & Sirovski, 2012).

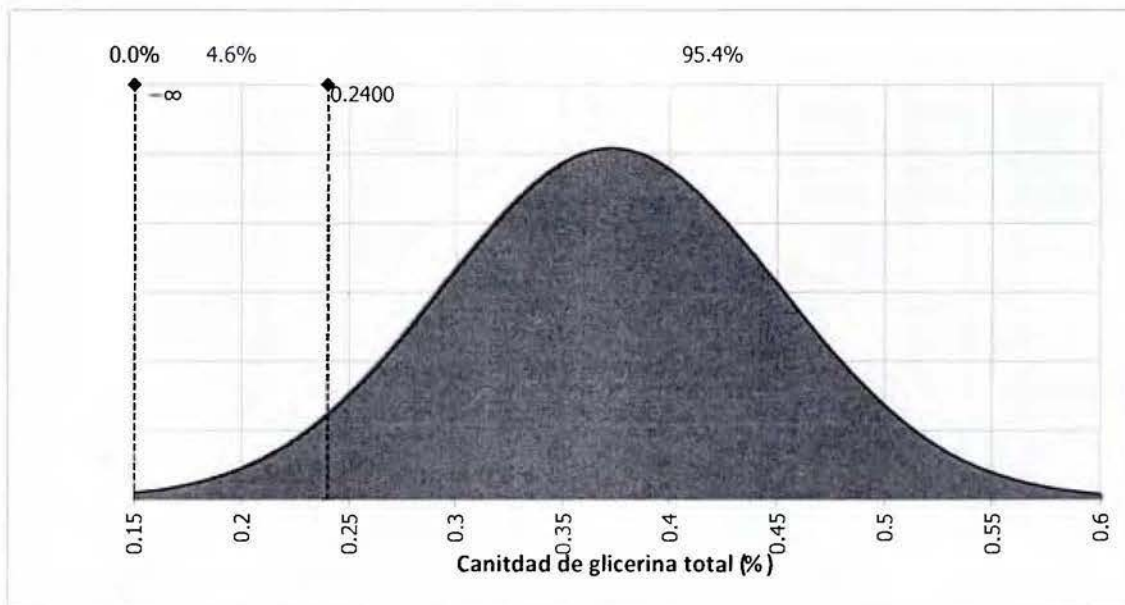


Figura 20. Gráfico normal de probabilidad con un 95% de confianza para la glicerina total de las muestras de biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE S.A..

4.4.5. Análisis de índice de acidez del biodiesel.

Finalmente se considera el índice de acidez, los resultados de los análisis de las muestras en RECOPE indican que los resultados se ajustan a una distribución normal con un 95% de confianza con una media de $0,187 \pm 0,048$ mg KOH/g de biodiesel. Según la norma establece que el máximo número ácido debe ser de 0,50 mg KOH/g de aceite, por lo que los resultados cumplen con lo especificado en la norma.

Estos valores tan bajos se obtienen debido a la neutralización de los ácidos grasos libres del aceite con el hidróxido de potasio, lo cual produce residuos de jabón que se disuelven en la glicerina y disminuyen el rendimiento de la reacción. Se conoce una alta correlación entre el número ácido y el porcentaje de FAME obtenido, por lo cual es recomendable siempre trabajar con números ácidos bajos. El número ácido se debe controlar posterior a la producción; se utiliza para garantizar que los ésteres metílicos de ácidos grasos no se estén hidrolizando, como consecuencia la estabilidad del biodiesel a lo largo del tiempo será mayor (Arévalo et al., 2008).

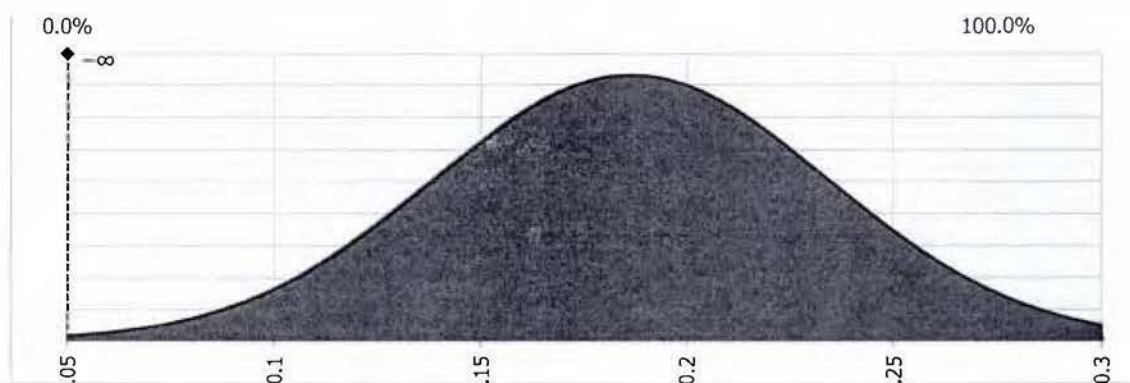


Figura 21. Distribución normal de probabilidad con un 95% de confianza para el índice de acidez de las muestras de biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE .

4.5. Resultados del diseño factorial.

4.5.1. Efectos estandarizados del diseño factorial.

Se pretende generar mediante una metodología de superficie de respuesta para la determinación de los parámetros óptimos de proceso . El diseño experimental es un diseño factorial de 2^5 , las matrices se encuentran en los cuadros cuadro 23 y cuadro 24, dichos experimentos fueron realizados en orden aleatorio para minimizar los errores asociados a tendencias sistemáticas. Se realizó un análisis estadístico con estos valores experimentales donde los principales efectos e interacciones de las variables fueron calculados.

Cuadro 13. Matriz de factores y efectos analizados mediante el diseño de experimentos.

Factor	A	B	C	D	E	AB	AC	AD	AE	BC	BD	BE	CD	DE
(I)	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
A	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-
B	-	+	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-
C	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-
D	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+
E	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+
AB	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-
AC	+	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-	-	+	-
AD	+	-	-	+	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+
AE	+	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+
BC	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-
BD	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+
BE	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	+
CD	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-	+	+
DE	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+

El cuadro 27 muestra los efectos estimados para cada uno de los factores estudiados así como para las interacciones entre los mismos, los intervalos de confianza al 95,0% para los efectos. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a uno, lo que indica un diseño ortogonal en el que no hay confusión estadística entre los efectos y estos pueden ser estudiados con el diseño escogido.

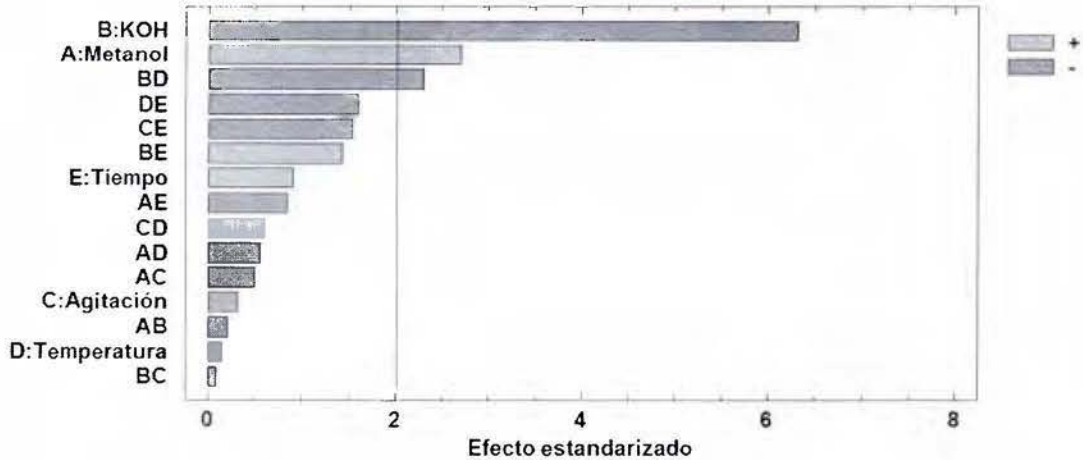


Figura 22. Diagrama de Pareto para la contribución de los efectos de los factores en la producción de biodiesel en la planta experimental de RECOPE

Para el análisis de las interacciones es recomendable aplicar un contraste de potencia estadística, en el cual se especifica un valor de la población a analizar, en este caso 64 muestras. Se definió el valor para la prueba t de dos colas un valor de 2,012 (47 grados de libertad)-el cual se utilizó para determinar si un efecto o interacción es estadísticamente representativa. En la figura 22 se presentan los valores estandarizados de los efectos y las interacciones, estos valores son intervalos del 95 % ($\alpha=0,05$) de confianza basados en el error total con 47 grados de libertad.

El cuadro 28 de ANOVA separa la variabilidad total en el volumen de biodiesel recuperado en piezas separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra el estimado del error experimental. En este caso, se observa en el cuadro 14 que tres efectos tienen un valor p menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Cuadro 14. Resumen de resultados obtenidos mediante ANOVA para el diseño factorial realizado en la planta experimental.

Factor	Efecto	Parámetro F calculado	P asociada
Promedio*	18,3281	-	-
A:Metanol	2,90625	7,32	0,0095
B:KOH	-6,78125	39,83	0,000
C:Agitación	-0,34375	0,1	0,7504
D:Temperatura	-0,15625	0,02	0,885
E:Tiempo	0,96875	0,81	0,3718
AB	0,21875	0,04	0,8395
AC	0,53125	0,24	0,6233
AD	0,59375	0,31	0,5831
AE	-0,90625	0,71	0,4032
BC	0,09375	0,01	0,9308
BD	-2,46875	5,28	0,0261
BE	1,53125	2,03	0,1607
CD	-0,65625	0,37	0,5443
CE	-1,65625	2,38	0,1299
DE	-1,71875	2,56	0,1164
Bloque	0,53125	0,24	0,6233

En el cuadro 29 se observa el coeficiente de determinación el cual indica que el modelo, así ajustado, explica 57% de la variabilidad. El coeficiente de determinación ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 42 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 4,3 y el error absoluto medio (MAE) de 2,7 (valor promedio de los residuos absolutos). El coeficiente de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

4.5.2. Análisis de los efectos principales.

En la figura 23 se observan los factores principales y el efecto general de su variación. Se puede apreciar que variaciones en el aumento del catalizador tienen un efecto representativo en la cantidad de litros recuperados. El análisis estadístico también revela que la concentración del catalizador es el factor más importante en las respuestas analizadas. Como resultado cuando se utiliza el nivel inferior de catalizador definido en esta investigación la conversión volumétrica de biodiesel incrementa. El efecto cuadrático de este factor tiene una influencia significativamente negativa en la pureza del biodiesel lo cual permite establecer que una disminución en la cantidad de catalizador no produce un incremento constante en el rendimiento volumétrico del biodiesel; llegará un punto en el cual una disminución en el catalizador no cause ninguna variación del rendimiento y se convierta en un impedimento para la reacción. Existe un valor medio óptimo, ya que un valor muy por debajo del nivel inferior conlleva a una conversión incompleta de los ésteres metílicos de los ácidos grasos, pero un valor muy por encima favorecerá la saponificación del material (Mathiyazhagan & Ganapathi, 2011).

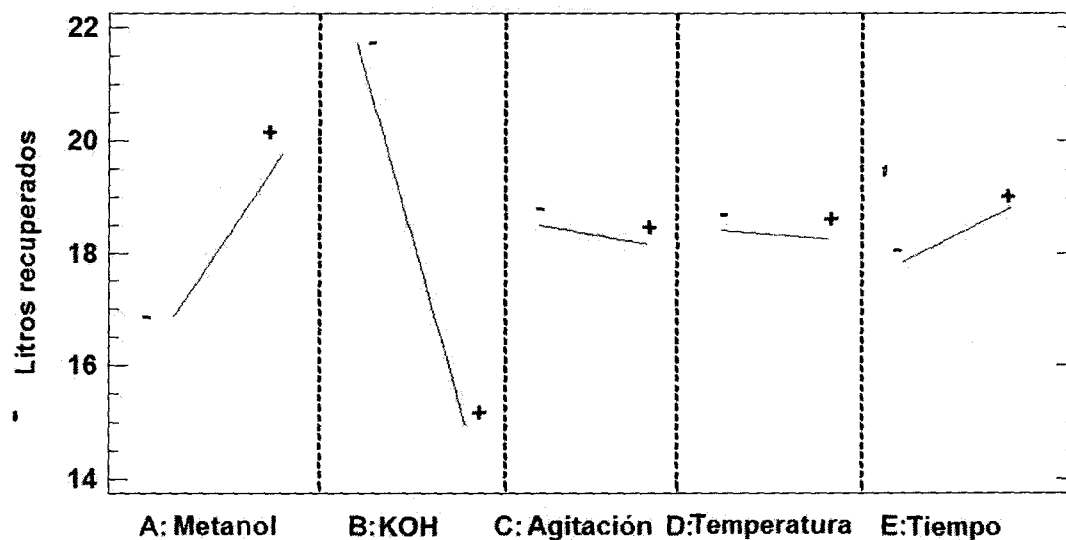


Figura 23. Variación de los efectos de primer orden de los factores evaluados en el diseño factorial mediante ANOVA del resultado volumétrico en la planta experimental.

Se puede observar que el comportamiento del metanol es completamente opuesto al del catalizador, se observa una gran relación entre el aumento del rendimiento volumétrico a medida que se aumenta la relación metanol-aceite. Este comportamiento se da por el desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción lo cual favorecerá el rendimiento volumétrico de biodiesel (Hillion, Delfort, Pennec, Bournay, & Chodorge, 2003). Para efectos de estos análisis no se observa una dependencia significativa en la variación de la velocidad de agitación dentro del reactor; si bien es cierto, la agitación del aceite con el metóxido de potasio influye en la tasa de reacción, los valores (450 ± 150 rpm) que se seleccionaron se consideran los óptimos para la reacción, se conoce que a bajas revoluciones <200 rpm la tasa de reacción disminuye dando como resultado una baja formación del biodiesel y a altas revoluciones >600 rpm se favorece la formación de jabones debido al comportamiento inverso de la reacción de transesterificación (Mathiyazhagan & Ganapathi, 2011).

Se determina también que hay un efecto no significativo con el aumento de la temperatura, sin embargo se sabe que este comportamiento está fundamentado en que mayor temperatura mayor será la probabilidad de que suceda una saponificación del aceite de palma, sin embargo menor será la viscosidad del mismo lo que hace necesario ubicar la temperatura óptima. Se reportan transesterificaciones de hasta 60°C , valor máximo debido que el proceso se realiza con metanol (Hossain & Mazen, 2010).

Finalmente para el aporte estandarizado de los factores se observa que un mayor tiempo de reacción no es significativo para la conversión de aceite a ésteres metílicos de palma. La reacción es lenta al principio ya que se realizan los procesos de mezclado y homogenización de las materias primas. Se reporta que la máxima conversión del aceite a FAME ocurre en menos de 90 minutos. Un aumento en el tiempo luego de este punto tiene implicaciones negativas como la reducción del rendimiento por una reacción reversible y formación de jabones (Mathiyazhagan & Ganapathi, 2011).

4.5.3. Interacciones entre factores

La interacción entre concentración del catalizador y la temperatura es importante en la relación del rendimiento volumétrico del biodiesel de acuerdo con lo que se aprecia en la figura 24; existe un efecto negativo cuando estos valores comienzan a aumentar debido a la saponificación del aceite. Otras interacciones que tienen la misma tendencia son las interacciones de la concentración del catalizador con la agitación y la concentración del catalizador con el tiempo.

Gráfica de Interacción para Litros recuperados

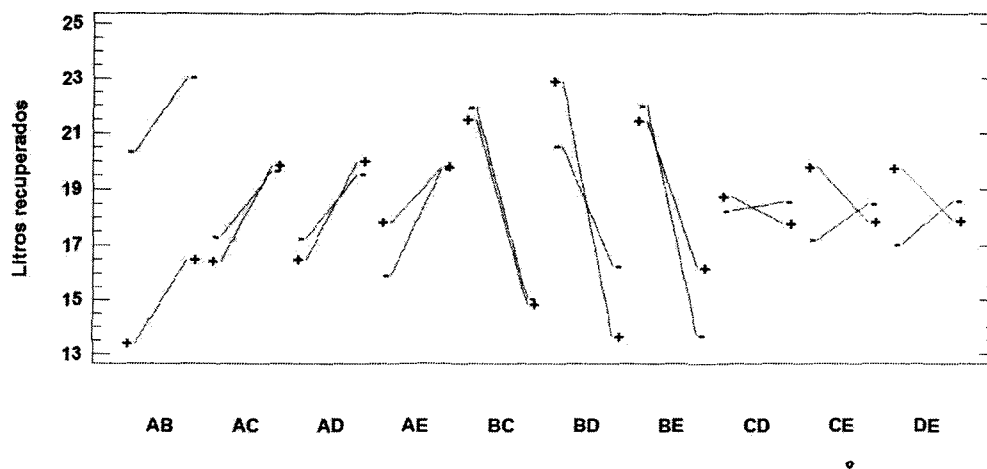


Figura 24. Variación de los efectos de segundo orden de los factores evaluados en el diseño factorial mediante ANOVA del resultado volumétrico en la planta experimental. A: Metanol; B: KOH; C: Agitación; D: Temperatura; E: Tiempo.

La ecuación del modelo ajustado es obtenida mediante el modelo de análisis estadístico de ANOVA presentado en el cuadro 30 y se resume de la siguiente manera:

En secciones anteriores se detalló los factores e interacciones que son importantes para la determinación de los litros recuperados, por lo que únicamente se determina que la ecuación 7 es la que se debe utilizar:

$$\text{Litros Recuperados} = -25,47 - [0,41 * A - 1,51 \times 10^{-2} * B] - BD * (1,65 \times 10^{-3}) \quad (7)$$

donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales de A: Metanol (L); B: KOH (g); D: Temperatura (°C). El resto de factores e interacciones son consideradas dentro del error.

4.5.4. Superficie de respuesta

Se observa la superficie de respuesta en la figura 25. Esta superficie es plana debido a que se analizaron únicamente los valores extremos. Se utilizó para determinar el rendimiento

volumétrico bajo las condiciones de metanol e hidróxido de potasio (KOH) a 600 rpm, 35 °C y 60 minutos de reacción.

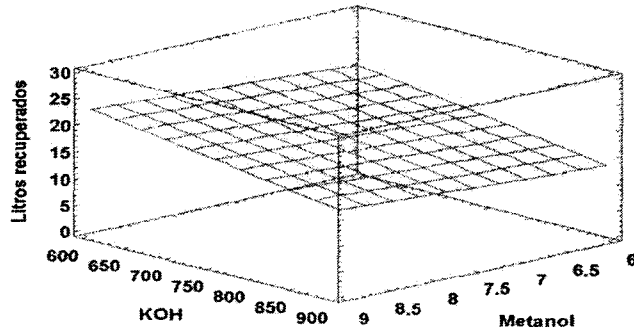


Figura 25. Superficie de respuesta de los efectos principales obtenida del análisis ANOVA de los rendimientos volumétricos obtenidos del diseño factorial realizado en la planta experimental.

Esta superficie de respuesta es complementada con una gráfica de contornos (ver figura 26). La gráfica de contornos es útil para determinar con mayor exactitud la mezcla de metanol e hidróxido de potasio que tendrá el mejor rendimiento volumétrico. En caso que la superficie de respuesta fuera irregular, esta gráfica tendría una mayor potencia inferencial debido a que se tendrán más de 3 curvas al cortar transversalmente la superficie, como las representadas en la gráfica de contornos.

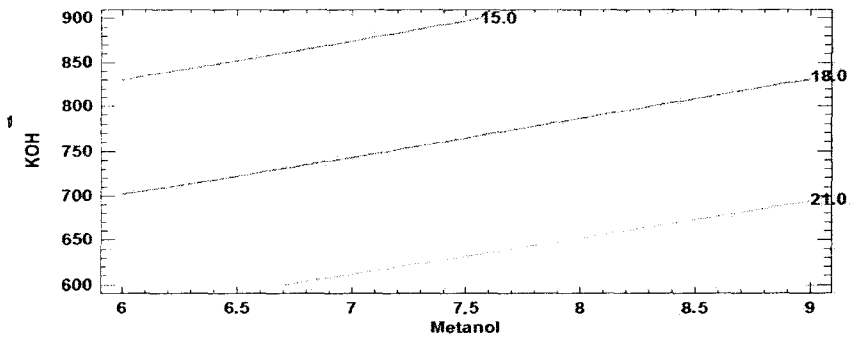


Figura 26. Gráfica de contornos de superficie en función de la cantidad de catalizador y metanol a utilizar en la planta experimental.

4.5.5. Residuales del proceso

La figura 27 muestra el valor de los residuales con respecto a los valores pronosticados con la fórmula completa; estos residuales se definen como la diferencia entre los valores observados y los valores calculados teóricamente. En ambos casos el ajuste es bueno debido que la distribución de los residuales no sigue ninguna tendencia en específico con respecto a los valores predichos. Todos los residuales tienen valores mayores a 20% de diferencia, lo que indica que hay ciertas diferencias que únicamente podrían ser explicadas

con modelos de interacciones de tres factores, los cuales resultan muy complejos de describir estadísticamente. Estos valores de residuales tienen un comportamiento de agregación aproximadamente en el rendimiento de los 20 ± 5 litros lo cual indica que la mayoría de los resultados tienen rendimientos mayores a los 15 litros tanto en las observaciones realizadas como en las observaciones pronosticadas.

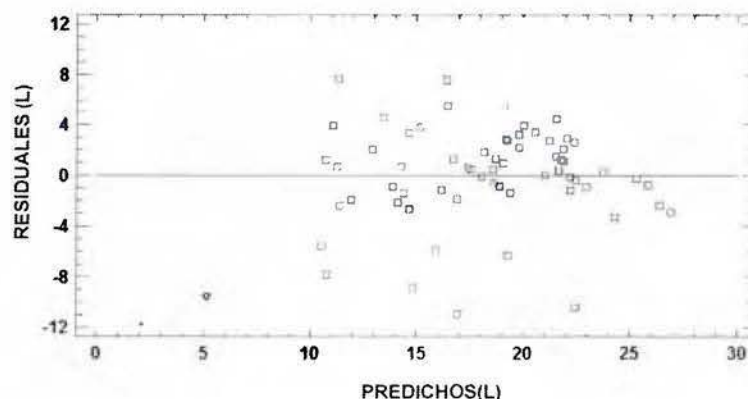


Figura 27. Gráfica de residuales para los volúmenes predichos por la ecuación de mejor ajuste según análisis ANOVA.

El cuadro 15 muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza litros recuperados sobre la región indicada. Estos valores obtenidos como óptimos son una relación de metanol-aceite de 6:1, una cantidad de catalizador de 2% en masa, agitación de 600 rpm, una temperatura de 40 °C y un tiempo de reacción de 30 minutos.

Cuadro 15. Niveles y valores óptimos de los factores que optimizan la producción de biodiesel en la planta experimental.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Metanol (L)	6	9	9
KOH (g/L de aceite)	18	27	27
Agitación (rpm)	300	600	600
Temperatura (°C)	30	40	40
Tiempo (min)	30	60	30

CAPÍTULO 5. Conclusiones y recomendaciones.

5.1. Conclusiones.

Se desarrolló un diseño experimental para optimizar la síntesis de biodiesel de palma a partir de aceite de palma de adquirido por RECOPE en el 2010 utilizando KOH como

catalizador. Lo anterior se llevó a cabo mediante un diseño factorial de cinco variables (el tiempo de agitación, la velocidad de agitación, la temperatura, la cantidad de alcohol y la cantidad de catalizador) a dos niveles y tomando el volumen de biodiesel producido como variable de respuesta.

Se determinó el contenido de potasio remanente en el biodiesel producido y se observó que la concentración está por debajo de los límites permitidos por el RTCA. Adicionalmente se verificó los resultados termodinámicos obtenidos mediante el modelo del sólido blando con el cual se determinó una alta congruencia entre los datos reportados y los datos experimentales.

Se obtuvo una ecuación de respuesta la cual puede utilizarse para determinar posibles rendimientos volumétricos a partir de una combinación de los factores. Se determinó que interacciones de un factor como la cantidad de metanol y catalizador eran significativas sin embargo, el tiempo de reacción, la variación de la temperatura y la velocidad de agitación escogida no eran significativas para el modelo de análisis. Los valores de interacciones entre factores obtenidos no son representativos por lo que sus valores se incluyeron en el error del análisis.

El resultado del análisis de variables de control del biodiesel como la densidad es conforme a lo reportado por el RTCA. Sin embargo, variables medidas al biodiesel como glicerina total, punto de inflamabilidad, contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos y número ácido indicaron la necesidad de implementar etapas de pretratamiento del aceite, ya que el producto no cumple con las normas establecidas por el RCTA para biodiesel, por lo que no es apto para su comercialización a nivel nacional o internacional.

5.2. Recomendaciones.

- Se debe realizar un pretratamiento al aceite para la reducción de los ácidos grasos libres. Se recomienda realizar una esterificación ácida homogénea catalizada con ácido sulfúrico o una esterificación heterogénea catalizada con óxido de zinc.

- Se debe construir un sistema con una línea de vapor caliente constante que mantenga la materia prima en estado líquido, para no desperdiciar tiempo de proceso en la fusión de la misma.
- Se debe construir un recuperador de metanol el cual tenga como función disminuir los costos asociados a la pérdida de metanol en la glicerina y en el biodiesel. Asimismo tendrá la función de mejorar la calidad del biodiesel aumentando su punto de inflamabilidad.
- Se debe utilizar una columna de purificación al menos 2 veces más larga que la utilizada en la planta experimental que un tiempo de residencia mayor y una mayor remoción de los subproductos de saponificación.
- Se debe realizar una metodología más eficaz al momento de analizar la cantidad de ésteres metílicos de ácidos grasos, con instrumentos más precisos espectroscópicos que permitan el análisis *in situ*, para de esta manera llevar controles más específicos de la calidad de las materias primas.

CAPÍTULO 6. Apéndices

6.1. Análisis de materia prima.

Cuadro 16. Parámetros del aceite al momento del ingreso al plantel de Moín y luego de comprado a COOPERAGROPAL R.L.

Fecha análisis	Densidad a 40°C (ASTM D-1298) (kg/m ³)	Acidos Grasos Libres (ASTM D 664) (%)	Impurezas insolubles (Ca 3a-46AOCS) (%)	Humedad y sustancias volátiles (Ca 2b-38 AOCS) (%)	Densidad a 40°C (ASTM D-1298) (kg/m ³)	Acidos Grasos Libres (ASTM D 664) (%)	Impurezas insolubles (Ca 3a-46AOCS) (%)	Humedad y sustancias volátiles (Ca 2b-38 AOCS) (%)
03/08/2010	898,0	3,90	0,08	0,10	897,0	3,18	0,06	0,11
03/08/2010	897,0	3,38	0,10	0,10	897,0	3,34	0,06	0,13
03/08/2010	902,5	3,42	0,06	0,10	897,0	3,06	0,06	0,11
04/08/2010	893,0	3,34	0,05	0,12	897,0	3,08	0,05	0,10
04/08/2010	896,5	3,39	0,08	0,11	897,0	3,08	0,05	0,08
04/08/2010	898,0	3,37	0,01	0,12	897,0	3,09	0,07	0,10
05/08/2010	898,0	3,40	0,04	0,12	897,0	3,18	0,06	0,14
05/08/2010	897,5	3,45	0,02	0,12	897,0	3,16	0,06	0,11
11/08/2010	898,0	3,50	0,08	0,01	897,0	2,94	0,07	0,13
12/08/2010	896,0	3,30	0,85	0,31	897,0	2,99	0,08	0,10
13/08/2010	898,5	3,22	0,06	0,13	897,0	2,86	0,06	0,12
25/08/2010	898,5	3,19	0,09	0,13	897,0	3,07	0,04	0,13
25/08/2010	900,0	3,21	0,10	0,16	897,0	3,09	0,04	0,12
26/08/2010	898,0	3,17	0,06	0,16	-	-	-	-

Fecha análisis	Densidad a 40°C (ASTM D-1298) (kg/m ³)	Ácidos Grasos Libres (ASTM D 664) (%)	Impurezas insolubles (Ca 3a-46AOCS) (%)	Humedad y sustancias volátiles (Ca 2b-38 AOCS) (%)	Densidad a 40°C (ASTM D-1298) (kg/m ³)	Ácidos Grasos Libres (ASTM D 664) (%)	Impurezas insolubles (Ca 3a-46AOCS) (%)	Humedad y sustancias volátiles (Ca 2b-38 AOCS) (%)
26/08/2010	899,0	3,14	0,08	0,09	-	-	-	-
27/08/2010	897,0	3,40	0,07	0,09	-	-	-	-

6.2. Temperatura inicial de la materia prima.

Cuadro 17. Balance energético para la mezcla de reactivos dentro de la planta experimental para el nivel inferior de metóxido de potasio.

	Parámetros de los reactivos para equilibrio a 30 °C		Parámetros de los reactivos para equilibrio a 40 °C	
	Aceite	KOCH ₃	Aceite	KOCH ₃
Masa (g)	30090	5838	30090	5838
Cp (J/gK)*	2,57	0,927534	2,57	0,927534
Ti (°C)	37	20	50	25,5
Teq (°C)	30	30	40	40
Q (J)	-541319	54149,43	-773313	78516,68

*Valor de Cp de aceite reportado por Alakali *et al.* 2008 y valor de Cp de CH₃OK reportado por Kwow *et al.* 2012

Cuadro 18. Balance energético para la mezcla de reactivos dentro de la planta experimental para el nivel superior de metóxido de potasio.

	Parámetros de los reactivos para equilibrio a 30 °C		Parámetros de los reactivos para equilibrio a 40 °C	
	Aceite	KOCH ₃	Aceite	KOCH ₃
Masa (g)	30090	8757	30090	8757
Cp (J/gK)	2,57	0,92753	2,57	0,92753
Ti (°C)	40,50	20	50	30
Teq (°C)	30	30	40	40
Q (J)	-812280	81224,2	-773313	81224,2

6.3. Selección de las relaciones molares de la reacción.

Cuadro 19. Cantidades a utilizar para cada factor en la síntesis de biodiesel para la planta experimental.

Materia Prima	Nivel sugerido por fabricante	Nivel experimental superior	Nivel experimental inferior
Metanol (L)	10,0	9,0	6,0
KOH (g/L de aceite)	22	27	18
Aceite de palma (L)	38,0	34,0	34,0
KOCH ₃ (L)	0,964	1,349	0.899
Volumen total en reactor (L)	48,422	43,591	40.394

Cuadro 20. Moles a utilizar para cada factor en la síntesis de biodiesel para la planta experimental.

Materia Prima	Especificaciones del fabricante	Nivel experimental superior	Nivel experimental inferior
Metanol (mol)	247,13	222,42	148,28
KOH (mol)	13,37	18,71	12,48
Aceite de Palma (mol)	39,7	35,53	35,53
KOCH ₃ (mol)	13,37	18,71	12,48

Cuadro 21. Relación molar utilizada en cada nivel para los diferentes factores.

Factor	Especificaciones del fabricante	Nivel experimental superior	Nivel experimental inferior
Metanol-Aceite	6	6	4
Aceite - Catalizador	2	3	2
Metanol-Catalizador	19	12	12

6.4. Identificación del perfil lipídico.

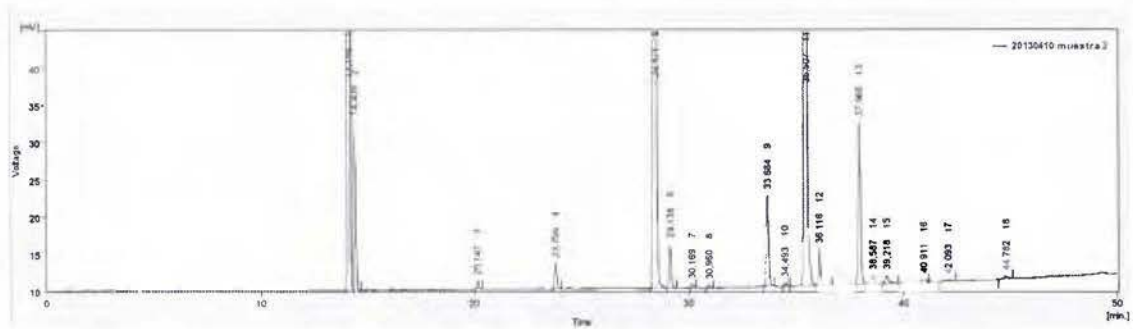


Figura 28. Cromatograma obtenido del cromatógrafo de gases para la muestra 1.

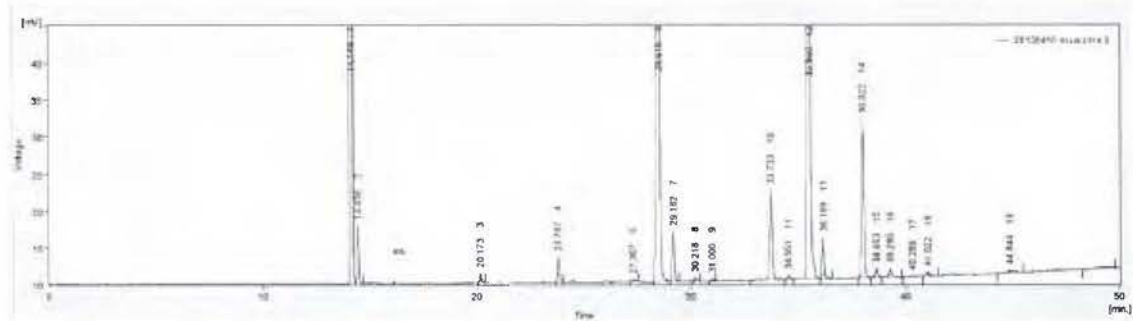


Figura 29. Cromatograma obtenido del cromatógrafo de gases para la muestra 2.

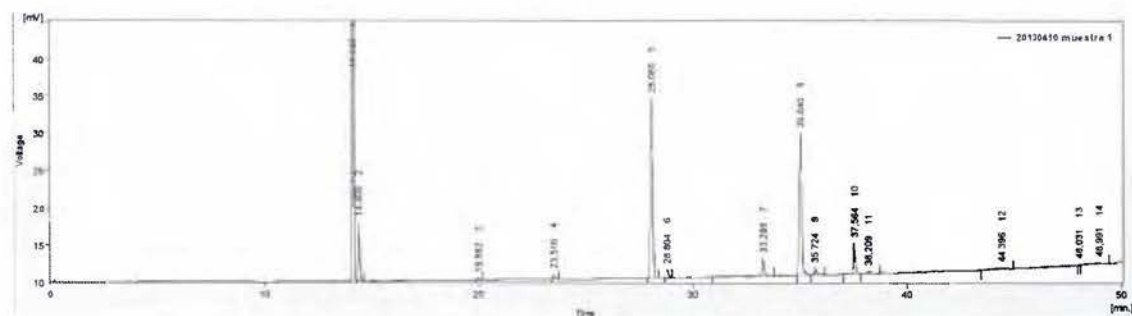


Figura 30. Cromatograma obtenido del cromatógrafo de gases para la muestra 3.

Cuadro 22. Tabla de identificación de compuestos de ácidos grasos para una muestra de aceite de palma transesterificado.

Pico	Sustancia identificada		Tiempo de retención (min)					
			Método normal			Método cis/trans		
	Nombre	Nomenclatura	Valor	Desvío	Incertidumbre	Valor	Desvío	Incertidumbre
1	Éter (pico 1)	-	13,793	0,090	0,028	17,856	0,056	0,019
2	Éter (pico 2)	-	14,011	0,075	0,024	18,193	0,072	0,024
3	Ácido butírico	C 4:0	14,109	0,054	0,022	18,379	0,080	0,027
4	Ácido caproico	C 6:0	14,652	0,086	0,027	19,145	0,082	0,027
5	Ácido caprílico	C 8:0	15,576	0,088	0,028	20,527	0,086	0,029
6	Ácido cáprico	C10:0	17,165	0,090	0,028	22,976	0,099	0,033
7	Ácido undecanoico	C11:0	18,299	0,091	0,029	24,780	0,100	0,033
8	Ácido láurico	C12:0	19,700	0,092 ^o	0,029	27,062	0,110	0,037
9	Ácido tridecanoico	C13:0	21,386	0,094	0,030	29,872	0,120	0,040
10	Ácido mirístico	C14:0	23,353	0,094	0,030	33,241	0,134	0,045
11	Ácido miristoleico	C14:1 D9	25,142	0,097	0,031	36,284	0,141	0,047
12	Ácido pentadecanoico	C15:0	25,574	0,100	0,032	37,144	0,146	0,049
13	Ácido cis-10-pentadecenoico	C15:1 D10	27,583	0,114	0,036	40,597	0,154	0,051

Pico	Sustancia identificada		Tiempo de retención (min)					
			Método normal			Método cis/trans		
	Nombre	Nomenclatura	Valor	Desvío	Incertidumbre	Valor	Desvío	Incertidumbre
14	Ácido palmítico	C16:0	28,024	0,095	0,030	41,536	0,160	0,053
15	Ácido palmitoleico	C16:1 D9	29,814	0,097	0,031	44,684	0,165	0,055
16	Ácido heptadecanoico	C17:0	30,633	0,095	0,030	46,320	0,170	0,057
17	Ácido <i>cis</i> -10-heptadecenoico	C17:1 D10	32,524	0,089	0,028	49,699	0,176	0,059
18	Ácido esteárico	C18:0	33,358	0,084	0,026	51,406	0,182	0,061
19	Ácido eláidico	C18:1 D9t	34,492	0,081	0,025	53,455	0,189	0,063
20	Ácido oleico	C18:1 D9	35,076	0,078	0,025	54,489	0,186	0,062
21	Ácido linoleáidico	C18:2 D9t,12t	36,278	0,075	0,024	56,798	0,187	0,062
22	Ácido linoleico	C18:2 D9,12	37,616	0,072	0,023	59,184	0,186	0,062
23	Ácido araquídico	C20:0	38,958	0,068	0,022	62,068	0,200	0,067
24	Ácido γ -linolénico	C18:3 D6,9,12	39,470	0,070	0,022	62,610	0,193	0,064
25	Ácido <i>cis</i> -11-eicosenoico	C20:1 D11	40,576	0,068	0,021	64,726	0,201	0,067
26	Ácido linolénico	C18:3 D9,12,15	40,675	0,097	0,031	65,277	0,201	0,067
27	Ácido heneicosanoico	C21:0	41,763	0,061	0,019	67,479	0,207	0,069
28	Ácido <i>cis</i> -11,14-eicosadienoico	C20:2 D11,14	43,321	0,064	0,020	70,148	0,204	0,068
29	Ácido behénico	C22:0	44,548	0,057	0,018	72,875	0,216	0,072
30	Ácido <i>cis</i> -8,11,14-eicosatrienoico	C20:3 D8,11,14	45,199	0,060	0,019	73,638	0,209	0,070
31	Ácido erúcico	C22:1 D13	46,299	0,059	0,019	75,735	0,208	0,069
32	Ácido <i>cis</i> -11,14,17-eicosatrienoico	C20:3 D11,14,17	46,572	0,130	0,041	76,179	0,209	0,070
33	Ácido araquidónico	C20:4 D5,8,11,14	47,278	0,059	0,019	78,201	0,215	0,072
34	Ácido tricosanoico	C23:0	48,891	0,055	0,017	80,982	0,213	0,071
35	Ácido <i>cis</i> -13,16-docosadienoico	C22:2 D13,16	49,635	0,063	0,020	82,020	0,211	0,070
36	Ácido lignocérico	C24:0	49,968	0,056	0,018	83,438	0,216	0,072
37	Ácido <i>cis</i> -5,8,11,14,17-eicosapentaenoico (EPA)	C20:5 D5,8,11,14,17	51,771	0,064	0,023	86,682	0,216	0,072
38	Ácido nervónico	C24:1 D15	57,263	0,076	0,027	95,581	0,211	0,070
39	Ácido <i>cis</i> -4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico (DHA)	C22:6 D4,7,10,13,16,19	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

6.5. Resultados volumétricos de muestreo de producción.

Cuadro 23. Resultados volumétricos de la producción de biodiesel en la planta experimental de la primera réplica de 32 muestras.

Medida	Numero de corrida	Volumen de aceite (L)	Metanol (L)	KOH (g/34L)	Agitación (rpm)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Agitación fecha de preparación	Fecha de recuperación	Tiempo en reposo (min)	Volumen recuperado de biodiesel (L)	Rendimiento corridas 1 (%)
1	1	34	9	609,9	605,3	31	30	19-09-12	21-09-12	2	25	73,53%
1	2	34	9	900,0	609,0	31	30	19-01-13	21-01-13	2	15	44,12%
1	3	34	9	902,3	304,6	31	60	10-12-12	11-12-12	1	22	64,71%
1	4	34	6	1047,2	602,5	38	60	18-10-12	22-10-12	4	3	8,82%
1	5	34	6	608,0	305,2	31	60	03-12-12	07-12-12	4	24	70,59%
1	6	34	9	704,3	602,7	37	60	16-12-12	19-12-12	3	21	61,76%
1	7	34	9	1049,2	309,0	31	30	21-09-12	25-09-12	4	15	44,12%
1	8	34	6	1050,4	305,0	29	30	01-10-12	05-10-12	4	9	26,47%
1	9	34	9	620,0	616,2	30	60	23-11-12	03-12-12	10	13	38,24%
1	10	34	9	609,0	608,5	38	60	23-11-12	28-11-12	5	26	76,47%
1	11	34	6	610,0	602,0	38	60	23-11-12	03-12-12	10	18	52,94%
1	12	34	6	1050,2	300,0	40	30	17-10-12	18-10-12	1	5	14,71%
1	13	34	6	610,0	300,0	41	30	19-12-12	20-12-12	1	22	64,71%
1	14	34	9	900,0	307,0	39	30	19-12-12	20-12-12	1	18	52,94%
1	15	34	9	1077,0	601,2	41	30	17-09-12	25-09-12	8	10	29,41%
1	16	34	6	600,0	603,1	31	60	12-11-12	21-11-12	9	22	64,71%
1	17	34	6	615,0	620,2	39	30	28-11-12	18-12-12	20	22	64,71%
1	18	34	6	699,6	305,4	29	30	02-01-13	11-01-13	9	18	52,94%
1	19	34	9	615,2	309,2	39	30	16-11-12	23-11-12	7	24	70,59%
1	20	34	6	1053,1	302,3	30	60	25-11-12	19-12-12	24	20	58,82%
1	21	34	9	900,0	309,0	39	60	06-12-12	11-12-12	5	15	44,12%

Medida	Numero de corrida	Volumen de aceite (L)	Metanol (L)	KOH (g/34L)	Agitación (rpm)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Agitación fecha de preparación	Fecha de recuperación	Tiempo en reposo (min)	Volumen recuperado de biodiesel (L)	Rendimiento corridas 1 (%)
1	22	34	9	609,0	302,0	40	30	18-12-12	19-12-12	1	25	73,53%
1	23	34	6	900,0	609,2	31	30	12-11-12	14-11-12	2	15	44,12%
1	24	34	9	900,0	609,5	30	60	25-09-12	09-10-12	14	19	55,88%
1	25	34	6	600,0	602,0	32	30	02-01-13	11-01-13	9	18	52,94%
1	26	34	6	600,0	302,1	38	60	14-11-12	21-11-12	7	23	67,65%
1	27	34	9	610,0	312,0	37	60	28-11-12	03-12-12	5	22	64,71%
1	28	34	6	1052,5	307,2	39	60	04-10-12	09-10-12	5	13	38,24%
1	29	34	6	1053,2	607,3	31	60	22-10-12	24-10-12	2	24	70,59%
1	30	34	9	608,0	305,2	30	30	17-12-12	18-12-12	1	24	70,59%
1	31	34	6	1052,0	606,2	41	30	09-10-12	09-10-12	0	12	35,29%
1	32	34	9	1051,2	604,5	38	60	07-10-12	17-10-12	10	12	35,29%

Cuadro 24. Resultados volumétricos de la producción de biodiesel en la planta experimental de la segunda replica de 32 muestras.

Medida	Numero de corrida	Volumen de aceite (L)	Metanol (L)	KOH (g/34L)	Agitación (rpm)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Agitación fecha de preparación	Fecha de recuperación	Tiempo en reposo (min)	Volumen recuperado de biodiesel (L)	Rendimiento corridas 2 (%)
2	1	34	9	1052,3	347,7	32	30	19-12-12	14-01-13	25	22	64,71%
2	2	34	9	903,0	605,5	32	30	11-01-13	14-01-13	3	18	52,94%
2	3	34	9	905,0	311,2	30	60	07-12-12	11-12-12	4	23	67,65%
2	4	34	6	900,0	617,2	41	60	12-11-12	14-11-12	2	19	55,88%
2	5	34	6	609,0	311,5	32	60	07-12-12	11-12-12	4	23	67,65%
2	6	34	9	610,5	609,2	32	60	17-12-12	19-12-12	2	23	67,65%
2	7	34	9	900,0	305,0	32	30	14-01-13	15-01-13	1	6	17,65%
2	8	34	6	900,0	309,0	31	30	14-01-13	15-01-13	1	10	29,41%

Medida	Numero de corrida	Volumen de aceite (L)	Metanol (L)	KOH (g/34L)	Agitación (rpm)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Agitación fecha de preparación	Fecha de recuperación	Tiempo en reposo (min)	Volumen recuperado de biodiesel (L)	Rendimiento corridas 2 (%)
2	9	34	9	619,0	307,0	29	60	03-12-12	11-12-12	8	12	35,29%
2	10	34	9	620,0	616,2	41	60	04-12-12	11-12-12	7	25	73,53%
2	11	34	6	609,0	611,3	39	60	04-12-12	07-12-12	3	22	64,71%
2	12	34	6	900,0	301,0	41	30	04-12-12	06-12-12	2	15	44,12%
2	13	34	6	608,0	305,0	40	30	19-12-12	20-12-12	1	22	64,71%
2	14	34	9	903,0	301,5	40	30	19-12-12	20-12-12	1	19	55,88%
2	15	34	9	909,0	608,1	40	30	15-12-12	18-12-12	3	22	64,71%
2	16	34	6	600,0	609,2	32	60	12-12-12	13-12-12	1	22	64,71%
2	17	34	6	612,0	611,3	39	30	28-11-12	19-12-12	21	21	61,76%
2	18	34	6	605,0	307,2	31	30	09-01-13	14-01-13	5	18	52,94%
2	19	34	9	612,1	605,0	41	30	11-01-13	14-01-13	3	24	70,59%
2	20	34	6	900,0	361,0	32	60	08-11-12	21-11-12	13	20	58,82%
2	21	34	9	1050,0	305,0	38	60	22-10-12	24-10-12	2	18	52,94%
2	22	34	9	607,0	311,0	41	30	14-01-13	15-01-13	1	25	73,53%
2	23	34	6	900,0	612,5	32	30	14-01-13	15-01-13	1	18	52,94%
2	24	34	9	900,0	605,2	29	60	13-12-12	13-12-12	0	20	58,82%
2	25	34	6	600,0	607,0	32	30	11-01-13	14-01-13	3	18	52,94%
2	26	34	6	605,0	307,1	39	60	17-12-12	18-12-12	1	22	64,71%
2	27	34	9	625,0	310,0	39	60	11-12-12	12-12-12	1	21	61,76%
2	28	34	6	1054,0	306,1	39	60	01-11-12	06-11-12	5	13	38,24%
2	29	34	6	1051,0	602,5	31	60	24-10-12	12-11-12	18	6	17,65%
2	30	34	9	607,0	301,2	31	30	19-12-12	19-12-12	0	24	70,59%
2	31	34	6	910,0	613,5	39	30	11-12-12	12-12-12	1	12	35,29%
2	32	34	9	901,0	611,7	41	60	11-10-12	12-10-12	1	12	35,29%

6.6.Determinación de K⁺ en las muestras de biodiesel.

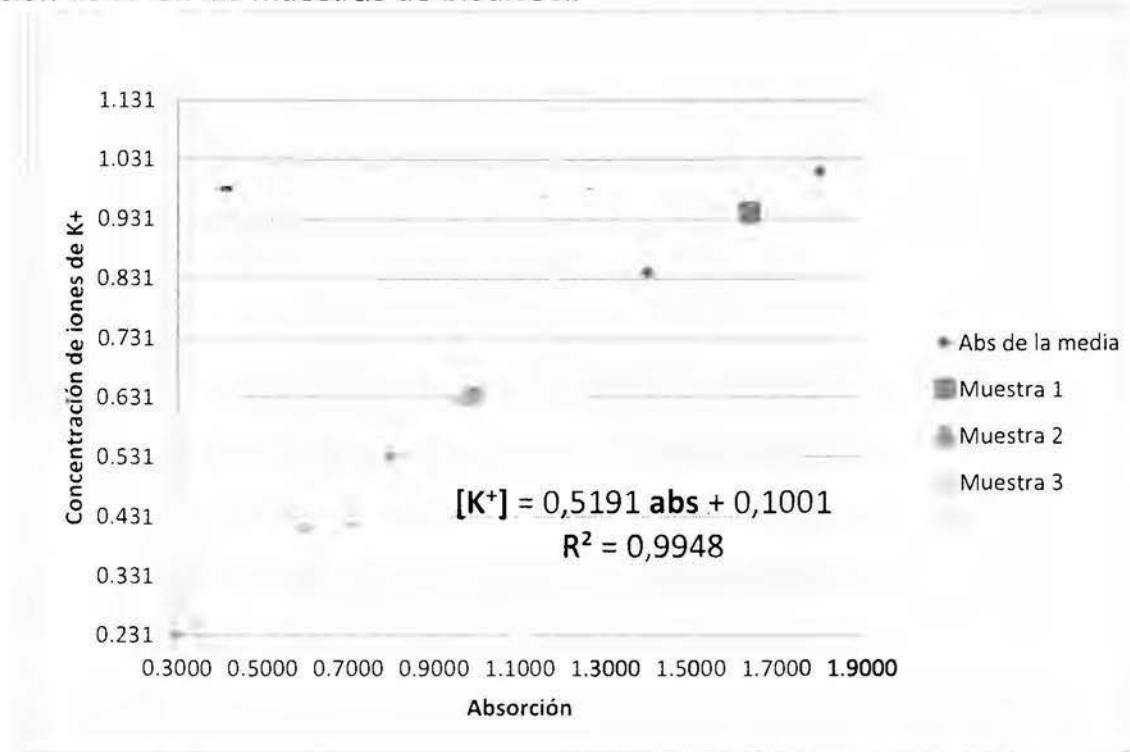


Figura 31. Análisis de iones K⁺ en tres muestras aleatorias del biodiesel producido en la planta experimental.

Cuadro 25. Análisis estadístico de la ecuación de mejor ajuste para la determinación de concentración de iones K^+ mediante absorción atómica.

	Coefficientes	Error estándar	t estadístico	Valor-P	Probabilidad debajo de 95%	Probabilidad superior a 95%
Intercepto	0,100069765	0,020615217	4,854169811	0,008	0,042832746	0,157306784
Concentración	0,519098544	0,018702505	27,75556265	0,000	0,467172066	0,571025022

6.7. Apéndice de las gráficas de la variación de la densidad con respecto a la temperatura para la determinación de los valores termodinámicos según el modelo del sólido blando.

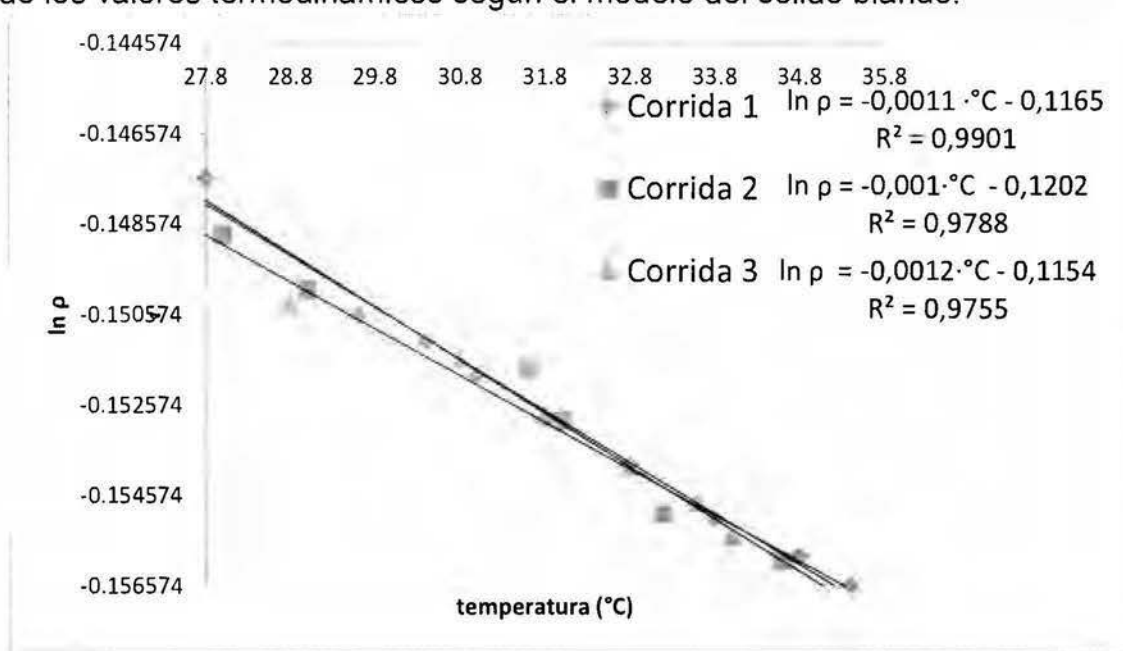


Figura 32. Variación de $\ln \rho$ vs temperatura para obtener datos de sólido blando del aceite de palma acidificado de RECOPE.

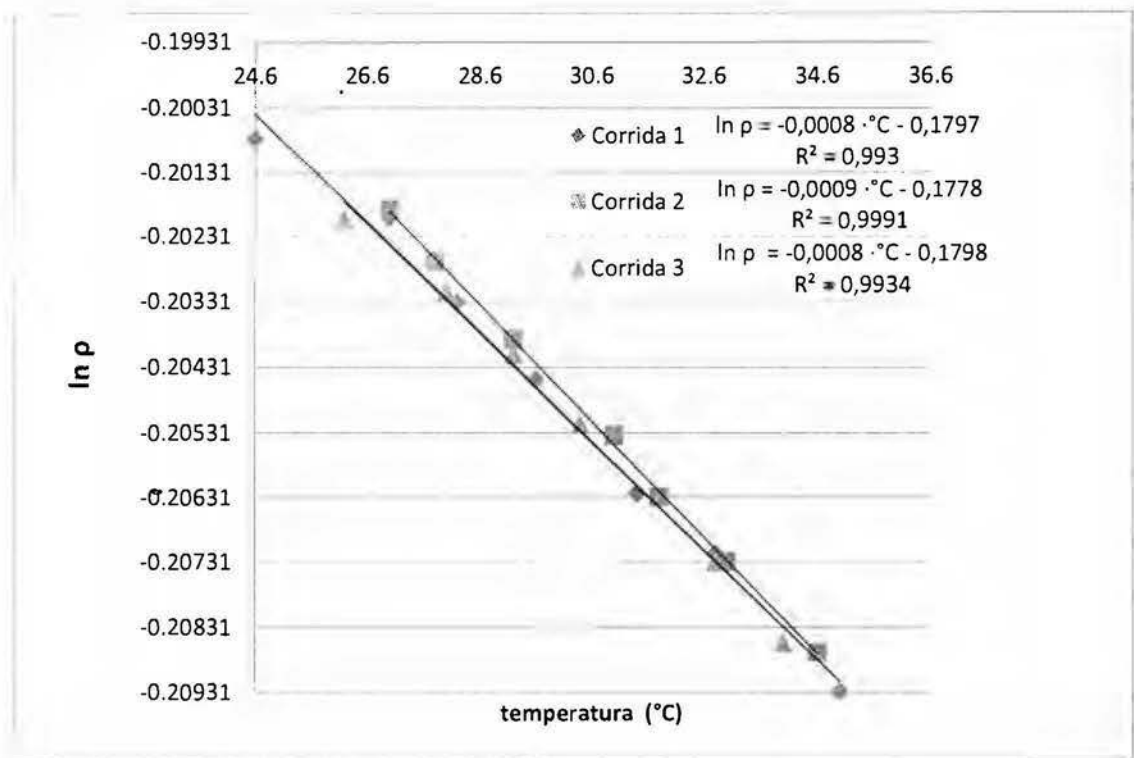


Figura 33. Variación de $\ln p$ vs temperatura para obtener datos de sólido blando del biodiesel producido en la planta experimental de RECOPE.

Cuadro 26. Constantes geométricas moleculares según Castellón-Elizondo et al. para la determinación de la entalpía de vaporización con el modelo del sólido blando.

Geometría de la molécula	Valor de la constante ($\frac{kJ}{K \cdot mol}$)	Tipo de molécula
Esférica	$(4,30 \pm 0,05) \times 10^{-2}$	Alcoholes, compuestos aromáticos, etc
Cilíndrica	$(8,7 \pm 0,05) \times 10^{-2}$	biodiesel
Amorfa	$(18,7 \pm 0,05) \times 10^{-2}$	Aceite

6.8.Resultados obtenidos de ANOVA

Cuadro 27. Efectos estimados para el volumen de biodiesel recuperado.

Factor	Efecto	Int. Confianza	V.I.F.
Promedio*	18,3281	+/- 1,08074	
A:Metanol	2,90625	+/- 2,16148	1
B:KOH	-6,78125	+/- 2,16148	1
C:Agitación	-0,34375	+/- 2,16148	1
D:Temperatura	-0,15625	+/- 2,16148	1
E:Tiempo	0,96875	+/- 2,16148	1
AB	0,21875	+/- 2,16148	1
AC	0,53125	+/- 2,16148	1
AD	0,59375	+/- 2,16148	1
AE	-0,90625	+/- 2,16148	1
BC	0,09375	+/- 2,16148	1
BD	-2,46875	+/- 2,16148	1
BE	1,53125	+/- 2,16148	1
CD	-0,65625	+/- 2,16148	1
CE	-1,65625	+/- 2,16148	1
DE	-1,71875	+/- 2,16148	1
Bloque	0,53125	+/- 2,16148	1

* Intervalos de confianza del 95,0% de confianza (intervalos) basados en el error total con 47 g.l. ($t = 2,01174$)

Cuadro 28. Análisis de varianza para los litros recuperados de biodiesel.

Facto	Suma de Cuadrados	GL	Promedio de la suma de cuadrados	Parámetro F calculado.	P asociada
A:Metanol	135,141	1	135,141	7,32	0,0095
B:KOH	735,766	1	735,766	39,83	0,000
C:Agitación	1,89063	1	1,89063	0,1	0,7504
D:Temperatura	0,390625	1	0,390625	0,02	0,885
E:Tiempo	15,0156	1	15,0156	0,81	0,3718
AB	0,765625	1	0,765625	0,04	0,8395
AC	4,51563	1	4,51563	0,24	0,6233
AD	5,64063	1	5,64063	0,31	0,5831
AE	13,1406	1	13,1406	0,71	0,4032
BC	0,140625	1	0,140625	0,01	0,9308
BD	97,5156	1	97,5156	5,28	0,0261
BE	37,5156	1	37,5156	2,03	0,1607
CD	6,89063 [™]	1	6,89063	0,37	0,5443
CE	43,8906	1	43,8906	2,38	0,1299
DE	47,2656	1	47,2656	2,56	0,1164
Bloques	4,51563	1	4,51563	0,24	0,6233
Error total	868,109	47	18,4704		
Total (corr.)	2018,11	63			

Cuadro 29. Ajuste estadístico de resultados ANOVA para litros recuperados.

Coefficiente determinación R²	0,5698
Coefficiente determinación R² (ajustada por g.l.)	0,4234
Error estándar del est.	4,29772
Error absoluto medio	2,68213
Estadístico Durbin-Watson	1,90719
Autocorrelación residual de Lag 1	0,045832

Cuadro 30. Coeficientes de regresión para la ecuación de litros recuperados de biodiesel.

Coefficiente	Estimado
constante	-25,4688
A:Metanol	-0,40625
B:KOH	0,0151042
C:Agitación	0,0203125
D:Temperatura	1,63437
E:Tiempo	0,494792
AB	0,00048611
AC	0,00118056
AD	0,0395833
AE	-0,0201389
BC	2,0833E-06
BD	-0,0016458
BE	0,00034028
CD	-0,0004375
CE	-0,0003681
DE	-0,0114583

6.9. Resultado del análisis de biodiesel por parte de RECOPE

Cuadro 31. Análisis de las muestras realizadas por RECOPE según parámetros establecidos por el RTCA 75.02.43:07.

Muestra: biodiesel ACP El Alto, Planta Experimental	Análisis											
	Contenido de FAME, % masa	Densidad a 15 °C, kg/m ³	Punto de inflamabilidad, °C	Agua y Sedimentos, % volumen	Viscosidad Cinemática a 40 °C, mm ² /s	Corrosión tira de cobre, 3 h, 50 °C	Punto de enturbiamiento, °C	Glicerina Libre, % masa	Glicerina Total, % masa	Índice de acidez	Contenido de sodio y potasio*	Contenido de calcio y magnesio*
1.1	NR	NR	115,0	0,05	NR	NR	12,0	NR	NR	NR	NR	NR
1.2	94,9	NR	145	NR	NR	NR	12,0	0,03	0,30	0,1448	NR	NR
2.1	NR	NR	>145,0	NR	NR	NR	10,0	NR	NR	NR	NR	NR
2.2	94,8	NR	145	NR	NR	NR	10,0	0,04	0,40	0,1714	NR	NR
3.1	94,7	NR	137,0	NR	NR	NR	12,0	0,03	0,40	0,1821	NR	NR
4.1	NR	NR	>145,0	NR	NR	NR	12,0	NR	NR	NR	NR	NR
4.2	94,9	NR	145	NR	NR	NR	12,0	0,05	0,30	0,2270	NR	NR
4.2	NR	NR	>140,0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
6.1	94,2	NR	159	NR	NR	NR	12,0	0,05	0,50	0,1034	NR	NR
7.1	NR	NR	>145,0	NR	NR	NR	17,0	NR	NR	NR	NR	NR
7.2	NR	NR	150,5	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
8.1	95,0	NR	145	NR	NR	NR	17,0	0,03	0,30	0,2270	NR	NR
9.1	NR	NR	137,0	NR	NR	NR	12,0	NR	NR	NR	NR	NR
10.1	NR	NR	>159,0	NR	NR	NR	12,0	NR	NR	NR	NR	NR
11.1	NR	NR	160,5	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
11.2	NR	NR	130	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
12.1	NR	NR	NR	NR	NR	NR	12,0	NR	NR	NR	NR	NR
13.1	94,3	NR	145	NR	NR	NR	12,0	0,06	0,50	0,1394	NR	NR
15.1	NR	NR	>145,0	NR	NR	NR	22,0	NR	NR	NR	NR	NR
15.1	95,4	NR	125,0	NR	NR	NR	22,0	0,03	0,30	0,1616	NR	NR

Muestra: biodiesel ACP El Alto, Planta Experimental	Análisis											
	Contenido de FAME, % masa	Densidad a 15 °C, kg/m ³	Punto de inflamabilidad, °C	Agua y Sedimentos, % volumen	Viscosidad Cinemática a 40 °C, mm ² /s	Corrosión tira de cobre, 3 h, 50 °C	Punto de enturbiamiento, °C	Glicerina Libre, % masa	Glicerina Total, % masa	Índice de acidez	Contenido de sodio y potasio*	Contenido de calcio y magnesio*
15.2	NR	NR	164	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
16.1	NR	NR	152,0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
17.1	NR	NR	40	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
18.1	NR	NR	>150,0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
19.1	NR	NR	>154,0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
20.2	NR	NR	>160,0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
21.1	NR	NR	>145,0	NR	NR	NR	14,0	NR	NR	NR	NR	NR
21.2	94,5	NR	145	NR	NR	NR	14,0	0,06	0,40	0,1981	NR	NR
22.1	NR	NR	>150,0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
22.2	NR	NR	>165,0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
23.1	NR	NR	121,0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
24.1	NR	NR	131,0	NR	NR	NR	13,0	NR	NR	NR	NR	NR
24.2	94,5	NR	131,0	NR	NR	NR	13,0	0,06	0,40	0,2567	NR	NR
26.1	NR	NR	>164,5	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
26.2	NR	NR	120,5	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
27.1	NR	NR	110	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
27.2	NR	NR	162	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
29.2	NR	NR	129,0	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
32.1	NR	NR	109,5	NR	NR	NR	12,0	NR	NR	NR	NR	NR
32.2	95,2	NR	109,5	NR	NR	NR	12,0	0,03	0,30	0,2413	NR	NR

*NR: Análisis no realizados por el laboratorio de calidad de RECOPE. Todos los datos fueron entregados por el Bach. Químico Rodrigo González.

6.10. Muestra de cálculos

6.10.1. Muestra del cálculo del coeficiente de expansión cúbica (α).

$$\alpha = -\left(\frac{d \ln \rho}{dT}\right)$$

$$\ln \rho = -0,0008 \cdot T (^{\circ}K) - 0,1797$$

$$\alpha = -\frac{d(-0,0008 \cdot T (^{\circ}K) - 0,1797)}{dT} = 0,0008 \frac{1}{K}$$

6.10.2. Muestra de cálculo de la entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) del biodiesel.

$$\Delta H_{vap} = \frac{Constante}{\alpha}$$

Se utiliza la constante del Cuadro 26.

$$\Delta H_{vap} = \frac{(8,7 \pm 0,05) \times 10^{-2}}{0,00085} = 102,353 \frac{kJ}{mol}$$

6.10.3. Muestra de cálculo del parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ_H) de biodiesel.

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m}}$$

El volumen molar (V_m) es el cociente de la masa molar entre la densidad de la sustancia por lo cual se sustituye y se obtiene la siguiente expresión.

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{M/\rho}}$$

Se calcula el valor de RT, con R igual a 8,314 J/K⁻¹mol⁻¹ y una T de 293 K; RT=2436,02 J/mol⁻¹, se realiza la división entre 1 000 y se obtiene RT=2,436 KJ/mol. Posteriormente se realiza las sustituciones de los valores.

$$\delta_H^2 = \sqrt{\frac{(102,353 \text{ kJ/mol} - 2,436 \text{ kJ/mol}) * 1000}{292,2 \text{ g/mol}/0,8216 \text{ g/cm}^3}} = 16,7614 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3}$$

6.10.4.Muestra del cálculo del parámetro de compresibilidad isotérmica (K_T) del biodiesel.

$$K_T = \frac{\alpha \cdot T}{\delta_H^2}$$

Se toman los datos previamente calculados en las secciones 6.10.1 y 6.10.3 y se sustituyen en la ecuación a 293 K.

$$K_T = \frac{0,0008 \text{ K}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{16,7614 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3} * 1000000} = 8,3433 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

6.10.5.Muestra del cálculo del coeficiente térmico de presión $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ del biodiesel.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{K_T}$$

Se toman los datos previamente calculados en las secciones 6.10.1 y 6.10.4 para sustituirlos en la ecuación.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{0,0008 \text{ K}^{-1}}{8,3433 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}} = 9,588 \times 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

CAPÍTULO 7. Bibliografía

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148. doi:10.1016/j.enconman.2012.02.027
- Alptekin, E., & Canakci, M. (2008). Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renewable Energy*, 33 (12), 2623–2630. doi:10.1016/j.renene.2008.02.020
- Aparicio, C., Guignon, B., Rodríguez-Antón, L. M., & Sanz, P. D. (2007). Volumetric properties of sunflower methyl ester oil at high pressure. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55 (18), 7394–8. doi:10.1021/jf070725n
- Arévalo, B., Facio, B., Jiménez, A., Rogel-hernández, E., Espinoza-gómez, H., Ciencias, F. De, ... Calzada, C. (2008). The Production of Biodiesel from Blended Commercial Oil in Mexico: A Comparative Study, 52 (2), 136–139.
- Baroutian, S., Kheireddine, M., Aziz, A., & Meriam, N. (2008). Prediction of Palm Oil-Based Methyl Ester Biodiesel density Using Artificial neural Networks. *Journal of Applied Sciences*, 8 (10), 1938–1943.
- Basiron, Y. (1996). Palm Oil. In *Palm Oil Industry in Malaysia* (2nd ed., Vol. 1, p. 241). FAO.
- Benjumea, P., Agudelo, J., & Agudelo, A. (2008). Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. *Fuel*, 87 (10-11), 2069–2075. doi:10.1016/j.fuel.2007.11.004
- Berrios, M., Siles, J., Martin, M., & Martin, a. (2007). A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, 86 (15), 2383–2388. doi:10.1016/j.fuel.2007.02.002
- Boog, J. H. F., Silveira, E. L. C., de Caland, L. B., & Tubino, M. (2011). Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point. *Fuel*, 90 (2), 905–907. doi:10.1016/j.fuel.2010.10.020
- Caldin, E. F., & Long, G. (1954). The equilibrium between ethoxide and hydroxide ions in ethanol and in ethanol?water mixtures. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3737. doi:10.1039/jr9540003737
- Carareto, N. D. D., Kimura, C. Y. C. S., Oliveira, E. C., Costa, M. C., & Meirelles, A. J. A. (2012). Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol, 96, 319–326. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.025
- Castellón-Elizondo, E., Lutz, G., & Mata-Segreda, J. F. (2006). The soft-solid model for liquids. Application to biodiesel and other materials of technological interest. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 19 (11), 744–747. doi:10.1002/poc.1068

- Catalyzed Carbon-Heteroatom Bond Formation*. (2010) (p. 522). John Wiley & Sons. Consultado el 15/03/13 <http://books.google.com/books?id=lvjx8sVo6lYC&pgis=1>
- Chandra-Joshi, H. (2008). *Optimization and characterization of biodiesel production from cottonseed and canola oil*. Clemson University.
- Darnoko, D., & Cheryan, M. (2000). Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor, *12*, 1263–1267.
- Demirbas, A. (2007). *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines* (p. 218). Springer. Consultado el 26/06/13 http://books.google.com/books?id=0vBalrSH_OEC&pgis=1
- Diasakou, M., Louloudi, A., & Papayannakos, N. (1998). Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, *77* (12), 1297–1302. doi:10.1016/S0016-2361(98)00025-8
- Escobar, R., & Peralta, F. (2007). La Industria de la Palma Aceitera en Costa Rica. *ASD Oil Palm Papers*, (31), 21–24. Consultado el 10/12/13 <http://www.asd-cr.com/paginas/espanol/articulos/bol31-2sp.html>
- Gan, H. ., Tan, C. ., Che Man, Y. ., NorAini, I., & Nazimah, S. a. . (2005). Monitoring the storage stability of RBD palm olein using the electronic nose. *Food Chemistry*, *89* (2), 271–282. doi:10.1016/j.foodchem.2004.02.034
- Ganadería, M. de A. y. (2008). Tecnología de palma aceitera. CEI de la PALMA. Consultado el 05/04/13 http://www.mag.go.cr/biblioteca_virtual_ciencia/tec_palma.pdf
- Ganduglia, F. (2009). *Handbook on Biofuels* (p. 158). ARPEL. Consultado el 05/04/13 <http://books.google.com/books?id=VMaxPM4YK8cC&pgis=1>
- Haas, R. &. (2008). ION EXCHANGE An introduction, *2*, 1–9.
- Haas, R. &. (2009). Methanol regeneration procedure for AMBERLITE BD10DRY Resin, (September), 1–2.
- Hayyan, A., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., Hayyan, M., AlNashef, I. M., Al-Zahrani, S. M., & Al-Saadi, M. a. (2011). Ethanesulfonic acid-based esterification of industrial acidic crude palm oil for biodiesel production. *Bioresource technology*, *102* (20), 9564–70. doi:10.1016/j.biortech.2011.07.074
- Hernández, P. N. B., Santamaría, J. R. A., & Rios, L. A. (2009). *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización* (p. 152). Universidad de Antioquia. Consultado el 22/09/13 <http://books.google.com/books?id=yiaApKhNqRYC&pgis=1>
- Herrera, J., & Rodríguez, S. (2007). Cuarto Informe de la calidad del aire de la ciudad de San Jose. *Informe de calidad del aire.*, *1* (4), 42. Consultado el 07/11/13 <http://www.digeca.go.cr/documentos/aire/CUARTO INFORME DE CALIDAD DEL AIRE DESAN JOSE.pdf>

- Hillion, G., Delfort, B., Pennec, D., Bournay, L., & Chodorge, J. (2003). BIODIESEL PRODUCTION BY A CONTINUOUS PROCESS USING A HETEROGENEOUS CATALYST . *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 48 (1), 636–638. Consultado el 07/05/13 http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint archive/Files/48_2_New York_10-03_0647.pdf
- Hossain, A. B. M. S., & Mazen, M. A. (2010). Effects of catalyst types and concentrations on biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycling process, 4 (7), 550–555.
- IICA. (2006). Cultivo de la palma africana guía técnica, 1 (1), 27. Consultado el 09/09/13 <http://www.galeon.com/subproductospalma/guiapalma.pdf>
- Jefe de Nestle pide poner fin al uso de alimentos en biocombustibles - Empresas | Gestión. (n.d.). Consultado el 10/11/13 <http://gestion.pe/2012/08/19/empresas/jefe-nestle-pide-poner-fin-al-uso-alimentos-biocombustibles-2010362>
- Kılıç, M., Uzun, B. B., Pütün, E., & Pütün, A. E. (2013). Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. *Fuel Processing Technology*, 111, 105–110. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.032
- Kleinová, A., Cvengrošová, Z., & Cvengroš, J. (2013). Oxidative stability of FAME prepared from oxidatively degraded rapeseed oils. *Fuel*, 106, 749–756. doi:10.1016/j.fuel.2012.12.039
- Knothe, G., & Gerpen, J. Van. (2005). The Biodiesel Handbook Editors. *Applied Sciences*.
- Labua, S., Sriadulphan, C., & Sangkong, S. (2008). Biodiesel with Decreased Viscosity Produced from Crude Palm Oil, 304, 300–304.
- Lay, M. (2007). *Process Analysis and optimization of biodiesel production from vegetable oils*. Texas A&M University.
- Leduc, S., Natarajan, K., Dotzauer, E., McCallum, I., & Obersteiner, M. (2009). Optimizing biodiesel production in India. *Applied Energy*, 86, S125–S131. doi:10.1016/j.apenergy.2009.05.024
- Lee, S., & Shah, Y. T. (2011). *Biofuels and Bioenergy: Processes and Technologies* (p. 341). CRC Press. Consultado el 18/10/13 <http://books.google.com/books?id=Ba7T--tl3lwC&pgis=1>
- Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production : a review 1, 70, 1–15.
- MAG-MINAET. (2013). LEY DE BIOCMBUSTIBLES 35091. In *LEY DE BIOCMBUSTIBLES* (pp. 4–6).
- Mahanbubur Rahman, T. (2011). Enhanced enzymatic transesterification of palm oil to biodiesel.pdf. *Biochemical Engineering Journal*, (55), 4. doi:10.1016/j.bej.2011.03.013

- Mathiyazhagan, M., & Ganapathi, A. (2011). Factors Affecting Biodiesel Production. *Research in Plant Biology*, 1 (2), 1–5.
- Mazubert, A., Poux, M., & Aubin, J. (2013). Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: A technological review. *Chemical Engineering Journal*, 233, 201–223. doi:10.1016/j.cej.2013.07.063
- McNeil, J., Day, P., & Sirovski, F. (2012). Glycerine from biodiesel: The perfect diesel fuel. *Process Safety and Environmental Protection*, 90 (3), 180–188. doi:10.1016/j.psep.2011.09.006
- Medina Gonzalez, Y., Caro, P., Thiebaud-Roux, S., & Lacaze-Dufaure, C. (2007). Fatty Acid Methyl Esters as Biosolvents of Epoxy Resins: A Physicochemical Study. *Journal of Solution Chemistry*, 36 (4), 437–446. doi:10.1007/s10953-007-9126-5
- Mendes, M. F., Nicolaiewsky, E. M. A., & Medina, L. C. (2005). VISCOSITY ESTIMATION OF OILS AT DIFFERENT. *Mercosur Congres on Chemical Engineering*, 1 (1), 1–9.
- Meng, X., Jia, M., & Wang, T. (2013). Predicting biodiesel densities over a wide temperature range up to 523K. *Fuel*, 111, 216–222. doi:10.1016/j.fuel.2013.04.050
- Metcalffe, L. D., & Wang, C. N. (1981). Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters using organic Base-catalyzed Transesterification. *Journal of Chromatographic Science*, 19 (10), 530–535. doi:10.1093/chromsci/19.10.530
- Mobin Siddique, B., Ahmad, A., Hakimi Ibrahim, M., Hena, S., Rafatullah, M., & Omar A. K. M. (2010). Physico-chemical properties of blends of palm olein with other vegetable oils. *Grasas y Aceites*, 61 (4), 423–429. doi:10.3989/gya.010710
- Mozzon, M., Pacetti, D., Lucci, P., Balzano, M., & Frega, N. G. (2013). Crude palm oil from interspecific hybrid *Elaeis oleifera* × *Elaeis guineensis*: fatty acid regiodistribution and molecular species of glycerides. *Food chemistry*, 141 (1), 245–52. doi:10.1016/j.foodchem.2013.03.016
- Nakpong, P., & Wootthikanokkhan, S. (2010). Optimization of biodiesel production from *Jatropha curcas* L . oil via alkali-catalyzed methanolysis, 1, 105–109.
- Narváez, P. C., Rincón, S. M., Castañeda, L. Z., & Sánchez, F. J. (2008). DETERMINATION OF SOME PHYSICAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF PALM OIL AND OF ITS METHYL ESTERS, 6, 1–6.
- ONU. (2007). ESTRATEGIA ENERGÉTICA SUSTENTABLE CENTROAMERICANA 2020. *PNUD*, 1 (1), 144.
- Ozsezen, A. N., Canakci, M., & Sayin, C. (2008). Effects of Biodiesel from Used Frying Palm Oil on the Performance , Injection , and Combustion Characteristics of an Indirect Injection, 45 (7), 1297–1305.

- Pinzi, S., Rounce, P., Herreros, J. M., Tsolakis, A., & Pilar Dorado, M. (2013). The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions. *Fuel*, *104*, 170–182. doi:10.1016/j.fuel.2012.08.056
- Pratas, M. J., Oliveira, M. B., Jos, M., Pi, M. M., & Coutinho, A. P. (2011). High-Pressure Biodiesel Density : Experimental Measurements , Correlation , and Cubic-Plus-Association Equation of State (CPA EoS) Modeling, 3806–3814.
- Puente, A., Sánchez, A., & Gómez, J. (2012). Manual de operación de planta de biodiesel. San José, Costa Rica: Bioenergias de Costa Rica.
- Raitio, R., Orlén, V., & Skibsted, L. H. (2012). Effects of palm oil quality and packaging on the storage stability of dry vegetable bouillon paste. *Food Chemistry*, *132* (3), 1324–1332. doi:10.1016/j.foodchem.2011.11.112
- Rashid, U., & Anwar, F. (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, *87* (3), 265–273. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.003
- Rashid, Umer, & Anwar, F. (2008). Production of Biodiesel through Base-Catalyzed Transesterification of Safflower Oil Using an Optimized Protocol, (7), 1306–1312.
- Retana-Jimenez, I. (2008). *Transferencia tecnológica sobre las ventajas y desventajas de la utilización del biodiesel*. INA. Consultado el 21/02/13
[http://www.ina.ac.cr/mecanica_de_vehiculos/Transferencia tecnologica sobre ventajas y desventajas de la utilizacion del biodiesel.pdf](http://www.ina.ac.cr/mecanica_de_vehiculos/Transferencia%20tecnologica%20sobre%20ventajas%20y%20desventajas%20de%20la%20utilizacion%20del%20biodiesel.pdf)
- Roldán, C. (2011). Planta de extracción de aceite y producción de biodiesel con posible integración vertical con la refinería en Moín. *Proyecto RECOPE*, *1* (1), 1–27.
- S.Almanza. (2009). *Producción de Biodiesel a partir de aceite de palma con etanol por catálisis heterogénea* Salomé Almanza Ugalde. Universidad de Costa Rica.
- Said, D., Belinato, G., Sarmiento, G. S., Otero, R. L. S., Totten, G. E., Gastón, A., & Canale, L. C. F. (2013). Comparison of Oxidation Stability and Quenchant Cooling Curve Performance of Soybean Oil and Palm Oil. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *22* (7), 1929–1936. doi:10.1007/s11665-013-0560-9
- Samarov, A. a., Nazmutdinov, A. G., & Verevkin, S. P. (2012). Vapour pressures and enthalpies of vaporization of aliphatic esters. *Fluid Phase Equilibria*, *334*, 70–75. doi:10.1016/j.fluid.2012.08.003
- Sánchez, M. F. O. (2006). *Manual práctico de aceites esenciales, aromas y perfumes* (p. 276). aiyana ediciones. Consultado el 27/05/13
<http://books.google.com/books?id=cW5TsDKqx9wC&pgis=1>
- Santacesaria, E., Vicente, G. M., Di Serio, M., & Tesser, R. (2012). Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today*, *195* (1), 2–13. doi:10.1016/j.cattod.2012.04.057

- Schuchardt, U., Sercheli, R., & Matheus, R. (1998). Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. *Review Literature And Arts Of The Americas*, 9 (1), 199–210.
- Schulte, W. B. (2007). *Yield characteristics of biodiesel produced from chicken Fat-Tall Oil Blended Feedstocks* (p. 44). United States. Consultado el 12/12/13
http://ww2.mackblackwell.org/web/research/ALL_RESEARCH_PROJECTS/2000s/2092/MBTC-2092.pdf
- Sdrula, N. (2010). A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. *Desalination*, 250 (3), 1070–1072. doi:10.1016/j.desal.2009.09.110
- Sharma, Y. C., Singh, B., & Upadhyay, S. N. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87 (12), 2355–2373. doi:10.1016/j.fuel.2008.01.014
- Silva, D., Lima, D., Silva, T. A. R., Santos, D. Q., Lima, P. De, & Neto, W. B. (2013). Volumetric Property for Tankage of Biodiesel from Residual Oil Volumetric Property for Tankage of Biodiesel from Residual Oil. *Revista Virtual de Química*, 13 (2), 11. Consultado el 24/05/13 <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/326/373>
- Sivaprakasam, S., & Saravanan, C. G. (2007). Optimization of the Transesterification Process for Biodiesel Production and Use of Biodiesel in a Compression Ignition Engine, (4), 2998–3003.
- Solano, J., & Villalobos, R. (2001). REGIONES Y SUBREGIONES CLIMATICAS DE COSTA RICA. *IMN*. Consultado el 08/09/13
http://www.imn.ac.cr/publicaciones/estudios/Reg_climaCR.pdf
- Talukder, M. M. R., Wu, J. C., Van Nguyen, T. B., Fen, N. M., & Melissa, Y. L. S. (2009). Novozym 435 for production of biodiesel from unrefined palm oil: Comparison of methanolysis methods. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 60 (3-4), 106–112. doi:10.1016/j.molcatb.2009.04.004
- Tan, C.-H., Ghazali, H. M., Kuntom, A., Tan, C.-P., & Ariffin, A. a. (2009). Extraction and physicochemical properties of low free fatty acid crude palm oil. *Food Chemistry*, 113 (2), 645–650. doi:10.1016/j.foodchem.2008.07.052
- Taufiq-Yap, Y. H., Lee, H. V., Yunus, R., & Juan, J. C. (2011). Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca–Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. *Chemical Engineering Journal*, 178, 342–347. doi:10.1016/j.cej.2011.10.019
- US-EPA. (1974). EPA Method 258.1, (4), 5–6. Consultado el 17/06/13
[http://www.uvm.edu/bwrl/lab_docs/protocols/258.1 Potassium by Flame AA \(EPA\).pdf](http://www.uvm.edu/bwrl/lab_docs/protocols/258.1%20Potassium%20by%20Flame%20AA%20(EPA).pdf)
- Vargas-Alfaro, L. (2013). *Rumbo a la carbono neutralidad en el transporte público de Costa Rica*. (M. de A. y Energía, Ed.) (1st ed., p. 162). San José, Costa Rica.

Consultado el.18/05/13 http://www.elfinancierocr.com/economia-y-politica/Estudio-Rumbo-carbono-neutralidad_ELFFIL20130626_0001.pdf

Verevkin, S. P., Emel, V. N., Toktonov, A. V, Leolko, A. S., Duwensee, J., Kragl, U., & Sarge, S. M. (2009). Thermochemical and Ab Initio Studies of Biodiesel Fuel Surrogates :, 7388–7399.