

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR
DE ACEITE DE PIÑÓN (*Jatropha curcas*) CON ACETONA
COMO CO-SOLVENTE A CONDICIONES SUBCRÍTICAS.**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

PATRICIA ELIZABETH CAMACHO MORALES
elicammo89@hotmail.com

DIRECTOR: ING. LORENA JARAMILLO, MSc
lorena.jaramillo@epn.edu.ec

Quito, enero 2017

© Escuela Politécnica Nacional (2017)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo Patricia Elizabeth Camacho Morales, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Patricia Elizabeth Camacho Morales

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Patricia Elizabeth Camacho Morales, bajo mi supervisión.

Ing. Lorena Imelda Jaramillo Bolaños, MSc.
DIRECTORA DE PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

Gratitud a Dios por permitirme culminar la carrera, por haberme llenado de fuerzas y por guiarme día a día para ser mejor persona.

A mis padres por ser el eje fundamental, el apoyo incondicional, por siempre estar a mi lado y darme ánimo, por estar junto a mí, por todos los valores que siempre me impartieron, no lo hubiera logrado sin ustedes.

A mis hermanos por ser mis mejores amigos, porque siempre conté con ustedes, porque nunca me dejaron sola y me dieron su cariño y ejemplo gracias hermanitos.

A mi esposo e hija los dos amores de mi vida, quienes con su paciencia y amor supieron entenderme e inspirarme en todo momento.

A mis familiares abuelitos, tíos y primos, por siempre confiar en mí.

A todos mis amigos por hacer de mis días divertidos y agradables, por lo recuerdos que llevaré toda la vida.

A Don Camilito por ser un apoyo en el desarrollo de mi tesis.

Al Ing. Oswaldo Proaño quien supo guiarme a la culminación de mi proyecto de titulación.

Y de manera especial quiero agradecer a mi querida Ingeniera Lorena Jaramillo, por el apoyo indispensable que siempre me demostró, por ser un ejemplo de liderazgo, a ella mi total admiración.

DEDICATORIA

A mi madre por ser mi mejor amiga.

A mi padre por su cariño y amor.

A mi hija Brianna por ser el motivo de mi inspiración, la alegría de mis días, quien ilumino mi vida con su sonrisa me llenó de fuerzas para culminar mi carrera y con su amor me alegro cada día de mi vida. Por ser el motor de mi existencia y el empuje para poder lograr todo objetivo propuesto.

A mi esposo por ser mi apoyo.

A mis hermanos por ser mi alegría, mis compañeros de vida, mis socios y mejores amigos.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

| | PÁGINA |
|--|---------------|
| RESUMEN | viii |
| INTRODUCCIÓN | ix |
| | |
| 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA | 1 |
| 1.1 Producción de biodiesel a partir de aceite vegetales no comestibles | 3 |
| 1.1.1 Generalidades | 4 |
| 1.1.1.1 Características generales del piñón (<i>Jatropha curcas</i>) | 4 |
| 1.1.1.2 Métodos de extracción del aceite de piñón | 6 |
| 1.1.1.3 Producción de biodiesel a partir de aceite de piñón | 8 |
| 1.1.1.4 Métodos convencionales de producción de biodiesel | 10 |
| 1.2 Métodos no convencionales de producción de biodiesel | 14 |
| 1.2.1 Propiedades del biodiesel | 17 |
| 1.2.2 Uso de co-solventes en la transesterificación | 18 |
| | |
| 2. PARTE EXPERIMENTAL | 21 |
| 2.1 Caracterización del aceite de piñón | 21 |
| 2.1.1 Materiales y equipos | 21 |
| 2.2 Determinación de las mejores condiciones de presión y temperatura de la reacción de transesterificación de aceite de piñón en función del rendimiento, viscosidad y número de cetano | 24 |
| 2.3 Evaluación del uso de acetona como co-solvente en el proceso de transesterificación. | 28 |
| | |
| 3. RESULTADOS | 30 |
| 3.1 Resultados preliminares correspondientes a la caracterización de aceite de piñón | 30 |
| 3.2 Obtención de biodiesel mediante el proceso de transesterificación sin el uso de catalizador ni co-solvente | 32 |
| 3.2.1 Caracterización de biodiesel | 36 |
| 3.3 Obtención de biodiesel en el proceso de transesterificación sin el uso de catalizador con co-solvente | 49 |
| 3.3.1 Rendimiento de biodiesel | 49 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.3.2 | Caracterización del biodiesel | 51 |
| 3.4 | Comparación del rendimiento en la transesterificación sin catalizador con acetona y transesterificación catalítica y a diferentes condiciones de presión y temperatura | 56 |
| 3.4.1 | Comparación de propiedades del biodiesel obtenido con diesel N° 2 | 57 |
| 4. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 59 |
| 4.1 | Conclusiones | 59 |
| 4.2 | Recomendaciones | 61 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 62 |
| | ANEXOS | 74 |

ÍNDICE DE TABLAS

PÁGINA

| | | |
|-------------------|--|----|
| Tabla 1.1. | Métodos convencionales de utilización de aceite y biodiesel | 13 |
| Tabla 1.2. | Condiciones críticas de presión y temperatura para metanol y etanol | 15 |
| Tabla 1.3. | Ventajas y desventajas de la producción de biodiesel por métodos no convencionales | 16 |
| Tabla 1.4. | Norma INEN 2 482 “Requisitos para biodiesel” | 17 |
| Tabla 1.5. | Puntos de ebullición del metanol y co-solventes | 19 |
| Tabla 2.1. | Propiedades físico-químicos y métodos de caracterización del aceite de piñón | 23 |
| Tabla 2.2. | Descripción de las condiciones de operación del reactor | 24 |
| Tabla 2.3. | Normas de caracterización del biodiesel | 27 |
| Tabla 3.1. | Resultados de caracterización de aceite de piñón | 30 |
| Tabla 3.2. | Porcentaje de ácidos grasos en el aceite de piñón (<i>Jatropha curcas</i>) | 31 |
| Tabla 3.3. | Rendimiento de biodiesel de transesterificación sin catalizador ni co-solvente | 33 |
| Tabla 3.4. | Parámetros permitidos para diesel N° 2 y biodiesel | 37 |
| Tabla 3.5. | Caracterización de biodiesel a presión 1,5 MPa y a diferentes condiciones de temperatura comparado con Biodiesel y Diesel N° 2 | 38 |
| Tabla 3.6. | Caracterización de biodiesel a presión de 1,4 MPa y a diferentes condiciones de temperatura comparado con biodiesel y diesel N° 2 42 | |
| Tabla 3.7. | Caracterización de biodiesel a presión 1,25 MPa y a diferentes condiciones de temperatura comparado con biodiesel y diesel N° 2 44 | |
| Tabla 3.8. | Cuadro de optimización para presión y temperatura | 48 |
| Tabla 3.9. | Rendimiento de biodiesel de transesterificación con el uso de acetona como co-solvente (1,5 MPa y 363K) | 49 |

| | | |
|----------------------|---|----|
| Tabla 3.10. | Caracterización de biodiesel obtenido con el uso de acetona a 1,5 MPa y 363,15 K | 51 |
| Tabla 3.11. | Resultados de la cromatografía de gases del biodiesel | 54 |
| Tabla 3.12. | Comparación de métodos de transesterificación a diferentes condiciones. | 56 |
| Tabla 3.13. | Comparación de propiedades del diesel N°2 con las propiedades del biodiesel obtenido a las mejores condiciones de operación | 57 |
| Tabla AII.1. | Variación de la temperatura y volumen | 81 |
| Tabla AIII.2. | Resultados de caracterización de aceite de piñón | 84 |

ÍNDICE DE FIGURAS

PÁGINA

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 1.1. | Incremento del porcentaje de uso de combustibles fósiles desde el año 1971 al 2013 en Ecuador | 2 |
| Figura 1.2. | Planta de piñón (<i>Jatropha curcas</i>) | 4 |
| Figura 1.3. | Producción de aceite de piñón en el Ecuador (2000-2015) | 5 |
| Figura 1.4. | Zona de producción de la semilla piñón | 5 |
| Figura 1.5. | Método de extracción continua con solventes de aceites | 7 |
| Figura 1.6. | Esquema de extrusora | 7 |
| Figura 1.7. | Reacción de transesterificación | 11 |
| Figura 2.1. | Reactor batch adaptado al tanque de nitrógeno | 26 |
| Figura 3.1. | Representación gráfica de los porcentajes de ácidos grasos presentes en el aceite de piñón | 32 |
| Figura 3.2. | Representación de la variación del rendimiento en función de la temperatura | 34 |
| Figura 3.3. | Representación de la variación del rendimiento en función de la presión | 35 |
| Figura 3.4. | Diagrama Pareto en función del rendimiento | 35 |
| Figura 3.5. | Comparación de la viscosidad de biodiesel a diferentes temperaturas con la viscosidad permitida de acuerdo con la norma para biodiesel y diesel (1,5 MPa) | 40 |
| Figura 3.6. | Comparación del número de cetano del biodiesel obtenido experimentalmente con el número de cetano permitido para la norma de biodiesel y diesel N°2 (1,5 MPa) | 41 |
| Figura 3.7. | Comparación de la viscosidad del biodiesel obtenido experimentalmente con la viscosidad permitida para la norma de biodiesel y diesel N°2. (1,4 MPa) | 43 |
| Figura 3.8. | Comparación del número de cetano del biodiesel obtenido experimentalmente con el número de cetano permitido para la norma de biodiesel y diesel N°2 (1,4 MPa). | 44 |

| | | |
|---------------------|--|----|
| Figura 3.9. | Comparación de la viscosidad del biodiesel obtenido experimentalmente con la viscosidad permitida para la norma de biodiesel y diesel N°2. (1,25MPa) | 46 |
| Figura 3.10. | Comparación del número de cetano del biodiesel obtenido experimentalmente con el número de cetano permitido para la norma de biodiesel y diesel N°2 (1,25 MPa) | 47 |
| Figura 3.11. | Diagrama de múltiples respuestas para viscosidad, índice de cetano y rendimiento sin co-solvente | 48 |
| Figura 3.12. | Diagrama de medias del rendimiento de la obtención de biodiesel con acetona. | 50 |
| Figura 3.13. | Comparación de la viscosidad obtenida a diferentes concentraciones de metanol/acetona con valores de viscosidad permitidos para biodiesel y diesel N° 2 | 52 |
| Figura 3.14. | Gráfico de medias correspondiente a la concentración metanol/acetona en función a la viscosidad | 53 |
| Figura 3.15. | Comparación del número de cetano a diferentes concentraciones con respecto al número de cetano permitido para biodiesel y diesel N°2. | 54 |
| Figura 3.16. | Porcentajes de ésteres metílicos formados en el biodiesel | 55 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | PÁGINA |
|---|---------------|
| ANEXO I. | |
| Métodos de caracterización de aceite | 75 |
| ANEXO II. | |
| Métodos de caracterización del biodiesel | 77 |
| ANEXO III. | |
| Caracterización de aceite de piñón con tiempo de almacenamiento 6 meses | 84 |
| ANEXO IV. | |
| Resultados de cromatografía de gases para biodiesel | 85 |

RESUMEN

El proyecto estudió la transesterificación no catalítica del aceite de piñón con el uso de acetona como co-solvente. El aceite de piñón fue proporcionado por el Ministerio de Electricidad y Energías Renovables de la “Planta Extractora de aceite de piñón”.

La materia prima utilizada fue aceite de piñón con índice de acidez de 1,54 mg KOH/g aceite. Se evaluaron las propiedades del biodiesel a presiones de 1,5; 1,4 y 1,25 MPa variando las temperaturas en 363,15; 373,15 y 378,15 K, todos los ensayos se realizaron por duplicado y sin presencia de catalizador ni co-solvente. Como resultado de estas pruebas se obtuvieron las mejores condiciones de presión y temperatura correspondientes a 1,5 MPa y 363,15 K; el rendimiento promedio obtenido fue de 92,96 %, número de cetano de 48,10 y viscosidad cinemática de 5,42 cSt.

Consecutivamente a la obtención de las mejores condiciones se procedió a evaluar la transesterificación con el uso de acetona como co-solvente. Se variaron las concentraciones molares del metanol con respecto a la acetona en 1:1; 1:1,5 y 1:2. El rendimiento más alto que se obtuvo fue de 95,95 % para la relación molar correspondiente a 1; 1,5 de metanol/acetona, el número cetano obtenido fue de 49,94 y la viscosidad cinemática de 4,41 cSt.

Finalmente, el rendimiento (95,95 %) obtenido a las mejores condiciones se comparó con el rendimiento obtenido por otros autores con métodos similares para el aceite de piñón, como la transesterificación catalítica (76,4 %) y la no catalítica a condiciones supercríticas (90 %). Adicionalmente se evaluaron las propiedades del biodiesel obtenido con las correspondientes para Diesel N° 2.

De acuerdo a los resultados obtenidos el estudio permitió incrementar el rendimiento empleando menor tiempo de reacción y menos contaminantes. Con este estudio se pretende incrementar el uso del aceite de piñón enfocado a la producción de biodiesel mejorando la matriz productiva en este sector.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el mundo enfrenta graves problemas ambientales, por este motivo es necesario buscar nuevas alternativas energéticas, para mejorar la condición climática del planeta; una de estas alternativas es el desarrollo de los biocombustibles, con el fin de disminuir los gases de efecto invernadero, desarrollar las plantaciones agrícolas de productos no comestibles y disminuir el consumo de combustibles fósiles (Arpel, 2009, p.158).

Los biocombustibles se obtienen con cualquier clase de materia orgánica, es decir de biomasa, por lo que resulta una atractiva solución a los problemas ambientales. Sin embargo hay ciertos procesos de obtención de biocombustible que no son técnica y económicamente factibles por tanto los mismos deben ser evaluados (Greenpeace, 2007, p. 98).

Existen varios tipos de biocombustibles, los más estudiados son el bioetanol y el biodiesel, el primero se puede obtener a partir caña de azúcar, maíz, sorgo, remolacha o residuos vegetales; uno de los mayores productores de bioetanol es Brasil con el 45 % de la producción mundial; en cambio el biodiesel se lo puede obtener generalmente de aceites vegetales, siendo el país con mayor producción a nivel mundial Alemania con el 63 % (Torres, 2012, p. 17).

El biodiesel es obtenido a partir de aceites que generalmente provienen de colza, palma, soya, piñón, algodón y canola. El aceite de piñón (*Jatropha curcas*) tiene una gran ventaja frente a los otros aceites vegetales puesto que no es comestible, y su cultivo no desplaza a otros cultivos alimentarios, y es adaptable a zonas de terrenos improductivos (Kuan, 2009, p.1; Robalino, 2009, p. 24).

El piñón presenta varias ventajas frente a otros cultivos, entre ellas se puede mencionar que es una semilla con alto potencial para obtener biodiesel, dado que puede generar 1 800 litros de aceite por hectárea y producir alrededor de 1 680 litros de biodiesel. Adicionalmente crece de manera silvestre en la región Costa y

Sierra del país, en las provincias de Manabí, Loja, El Oro y Guayas, incrementando así la economía agrícola de estas zonas (Piquin, 2007, p. 1).

Entre los métodos más utilizados para la obtención de biodiesel están las microemulsiones, pirólisis y transesterificación catalítica que es el método más empleado por sus condiciones técnicas y económicas favorables (Leung, Leung y Xuan, 2010, p.1085).

En la actualidad existen varios estudios sobre transesterificación a elevada presión y temperatura. Cao, Han y Zhan (2005) obtuvieron biodiesel de soya en condiciones de presión y temperatura de 100 MPa y 723,15 K respectivamente, utilizando co-solventes, a pesar de haber logrado rendimientos de alrededor del 98 %, el consumo energético fue muy elevado (p.347). En los últimos años se han buscado alternativas para bajar la presión y temperatura, Encinar, Martínez, González y Sánchez (2015) obtuvieron biodiesel de aceite de castor en condiciones subcríticas con exceso de metanol, a una temperatura de 493,15 K obteniendo rendimientos del 70 % (p. 96).

En el Ecuador, se reporta un único experimento realizado por Arias (2014) con aceite de piñón con estas condiciones de presión de 1,82 MPa y temperatura de 523,15 K, sin embargo, no se logró alcanzar las condiciones supercríticas ya indicadas anteriormente (p. 55).

Actualmente, el método de producción de biodiesel más utilizado es la transesterificación por el alto rendimiento generado, el mismo que consiste en la conversión de ácidos grasos en ésteres y glicerina en presencia de alcoholes y catalizadores (SENPLADES, 2012, p.1).

Los ácidos grasos que se utilizan en este método pueden provenir de distintas materias primas como grasas animales y aceites vegetales, estos últimos son sustancias hidrofóbicas que están compuestos por ácidos grasos de cadenas entre 12 a 18 átomos de carbono, lo que hace que exista gran variedad y diferencia entre ellos. Por esta razón es necesaria la caracterización del aceite

vegetal, puesto que el porcentaje de ácidos grasos y su grado de insaturación influye directamente en las propiedades del aceite. A mayor contenido de dobles enlaces, menor es el punto de solidificación y mayor es el índice de yodo (Herrera y Vélez, 2008, p.21).

Además del estudio de la influencia de ácidos grasos existen otras propiedades que requieren ser analizadas como índice de acidez, saponificación, refracción entre otras.

La transesterificación usualmente se ha realizado con diferentes tipos de catalizadores, los cuales promueven formación de jabones, subproductos y efluentes. Siendo una alternativa en desarrollo para disminuir los inconvenientes mencionados anteriormente, el uso de co-solventes. Los co-solventes promueven la formación de ésteres, aumentan la miscibilidad de los reactantes y disminuyen la viscosidad, no se han realizado estudios del efecto de un co-solvente en la calidad del biodiesel del aceite de piñón (Lombeida, 2015, p.1; Mora, 2013, p.1; Toinga, 2016, p.1; Wang, Xiu, Xiao y Yin, 2008, p.3115).

Hay que considerar además la influencia de la temperatura en la reacción, puesto que generalmente con el aumento de la temperatura se disminuye la viscosidad, sin embargo, las variaciones de temperatura deben ser controladas debido a que por cada 10 ° C que se eleve la temperatura el cambio en la solubilidad del aceite en el metanol decrece a una tasa de 2 – 3 % w/w (Cao et al., 2005, p. 347).

Por lo expuesto anteriormente, en el proyecto actual se estudió el rendimiento del biodiesel, en dos condiciones diferentes: la primera sin el uso de catalizadores ni co-solventes a diferentes condiciones de presión y temperatura, y la segunda con diferentes concentraciones de co-solvente a las mejores condiciones de presión y temperatura.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La producción de biocombustibles se ha desarrollado debido a la dependencia energética por el uso de combustibles fósiles ya que aporta a la disminución de la contaminación ambiental. En la actualidad el 90 % de la energía utilizada corresponde a combustibles fósiles (Arpel, 2009, p.2).

Por esta razón se pretende sustituir parcialmente los combustibles fósiles con biocombustibles obtenidos con aceites vegetales, para así alcanzar la independencia energética e introducirse en el mercado que actualmente se encuentra liderado por los derivados del petróleo (Agudelo, Hernández y Ríos, 2008, p.15; Li, Li y Qiu, Sun y Yang, 2012, pp. 143-150).

En el Ecuador el consumo de combustibles fósiles ha aumentado progresivamente desde 1971 como se muestra en la Figura 1.1. Sin embargo, la demanda de estos combustibles supera la capacidad de producción nacional.

En el año 2014 se importaron aproximadamente 59 millones de barriles de combustibles fósiles por un valor de \$ 6 316 millones USD, que representaron el 60 % de la demanda nacional. Por este motivo, se han apoyado diferentes iniciativas para la obtención de biocombustibles que permitan la sustitución parcial de importaciones empleando recursos renovables (PETROECUADOR, 2014, p.15).

La expectativa del Ecuador es disminuir las importaciones de diesel y promover la matriz productiva en el país. Desde 1970 hasta el 2013 se ha ido incrementando el uso de los combustibles fósiles en el Ecuador como se muestra en la Figura 1.1 (INER, 2013, p.7).

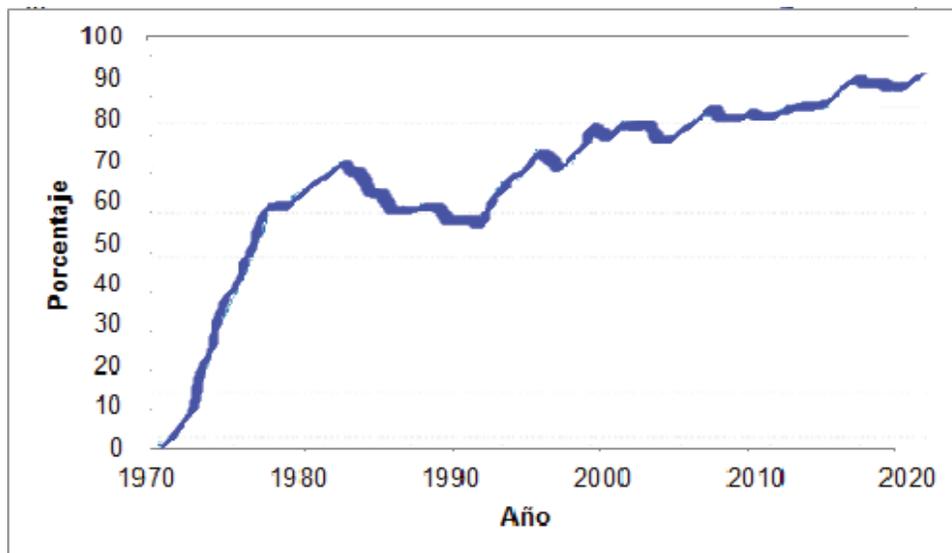


Figura 1.1. Incremento del porcentaje de uso de combustibles fósiles desde el año 1971 al 2013 en Ecuador
(Banco Mundial, 2013, p.1)

Entre los combustibles alternativos que se han estudiado están el bioetanol y el biodiesel. El bioetanol proviene generalmente de plantas de maíz, caña entre otras, y tiene un comportamiento similar al de la gasolina, mientras que el biodiesel es proveniente de grasas y aceites vegetales con la mezcla de un alcohol de cadena corta como metanol o etanol a través de la transesterificación (Torres, 2012, p. 17).

El biodiesel presenta mayores ventajas frente al bioetanol, ya que puede ser obtenido a partir de materias primas no comestibles, además que puede ser utilizado directamente o en mezcla en un motor a diesel sin previas modificaciones en el mismo, y disminuye emisiones de azufre y dióxido de carbono (Huertas y Sánchez, 2012, p.3).

Los aceites vegetales son las materias primas más usadas para obtención de biocombustibles; y se dividen en 2 grupos: aceites comestibles de los cuales se pueden mencionar al aceite de palma, girasol, soya, canola, etc., y los aceites no comestibles más estudiados son ricino y piñón. Los aceites vegetales comestibles son cuestionados debido a su afectación directa en la seguridad alimentaria a diferencia de los aceites no comestibles (Arpel, 2009, p.2).

1.1 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE VEGETALES NO COMESTIBLES

El biodiesel se produce a partir de distintas materias primas oleaginosas, los aceites no comestibles presentan ventajas porque provienen de semillas que pueden ser cultivadas en suelos improductivos, no desplazan a zonas agrícolas productivas y por su naturaleza tóxica no son aptas para consumo humano y animal. Utilizando materias primas que no contribuyan a la crisis alimentaria, el costo total de producción de biodiesel disminuye del 60 – 75 % (Avilez, Chan, Galaz, Loyola y Ucan, 2008, p. 95; Dermibas, 2009, p. 2239-2249; Scragg, 2009, p.1).

Entre los aceites no comestibles más estudiados, se pueden mencionar al aceite de piñón, ricino, cártamo y algodón Huertas.y Sánchez (2012), obtuvieron biodiesel mediante transesterificación a partir de aceite de ricino teniendo un rendimiento de 64,61 % utilizando metanol y como catalizador metóxido de sodio (NaOCH_3) (p.24).

Los estudios realizados por Morales et al. (2009) con los triglicéridos del algodón, obtuvieron biodiesel a través de transesterificación catalítica con metanol e hidróxido de sodio (NaOH) como catalizador, obteniendo un rendimiento del 90 % (p.687).

En cuanto al aceite de piñón existen varias experimentaciones a diferentes condiciones, Arias (2014) obtuvo biodiesel con un rendimiento del 76,4 % mediante transesterificación catalítica (p. 55). El aceite de piñón ha llamado la atención en los últimos años por su bajo costo y además porque actualmente en el Ecuador se utiliza únicamente para generación eléctrica en turbinas, por este motivo se pretende darle valor agregado como materia prima para obtención de biodiesel (INER, 2013, p.5).

1.1.1 GENERALIDADES

1.1.1.1 Características generales del piñón (*Jatropha curcas*)

El piñón es una semilla cuyo nombre científico es *Jatropha curcas*, que proviene del griego jatrós= médico y trophé= alimentos, por lo que se conoce como una planta que posee propiedades medicinales; además de su importancia para producción de biodiesel. En la Figura 1.2 se observa la planta de piñón (Avilez et al., 2008, p.95; Escalante, Hernández, Lizarde, Meléndez, Ortega y Reynoso, 2015, p. 128;).



Figura 1.2. Planta de piñón (*Jatropha curcas*)

La planta de piñón es un arbusto perenne leñoso, proveniente del centro del continente americano, principalmente de México, sin embargo; en estos días el piñón se ha cultivado en otros países con regiones tropicales, debido a su fácil adaptación a zonas entre 0 y 1 300 m.s.n.m, y precipitaciones entre 200 a 1 000 m; también puede utilizarse para reforestar zonas erosionadas (Falasca y Ulberich, 2008, p. 1, Piquin, 2007, p.1).

En cuanto a producción a través de los años de aceite de piñón en el Ecuador se tiene la siguiente gráfica:

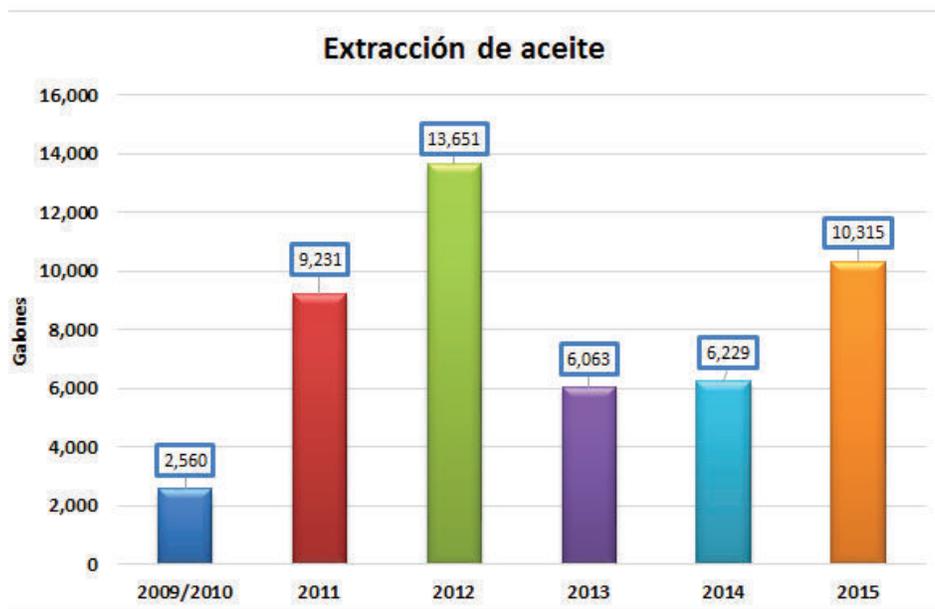


Figura 1.3. Producción de aceite de piñón en el Ecuador (2000-2015)
(TPA, 2016)

En el 2016, se obtuvieron a penas 1 320 galones por causa del terremoto y por problemas económicos que atravesó el proyecto. La meta para 2017 son 16 833 galones. (MAGAP, 2016)

En el Ecuador la semilla crece en cercas vivas o linderos de los terrenos en la provincia de Manabí como se muestra en el siguiente mapa.



Figura 1.4. Zona de producción de la semilla piñón

En cuanto a la composición del piñón, este se compone de lípidos con genotipos, que pueden ser tóxicos y no tóxicos, los tóxicos generalmente tienen entre sus componentes lectinas, fitatos, inhibidores de la proteasa, ácido curculónico y ésteres de forbol, que son causantes en seres humanos de dolores abdominales, vómito, diarrea, problemas respiratorios e incluso podrían provocar la muerte (Bindraban, Brandenburg, Corré y Jongschaap, 2007, p.3; Espinal, 2012, p.2).

El porcentaje de aceite presente en la semilla puede ser de 21 % a 38 %, esto va a depender de las condiciones del medio ambiente y de su cultivo (Cayón y Pedraza, 2010, p.1).

1.1.1.2 Métodos de extracción del aceite de piñón

El aceite de piñón se extrae de las semillas por varios mecanismos de los cuales los más comunes son: extracción por solventes y la extracción mecánica.

La extracción por solventes se refiere al uso de disolventes orgánicos utilizando extractores laminados los cuales se mueven en conjunto con el solvente y el aceite para posteriormente ser filtrados por láminas y tamices como se muestra en la Figura 1.5. Dependiendo además del tipo de disolvente orgánico estos pueden ser recuperados mediante una destilación simple y posteriormente ser reutilizados. Hay dos tipos de extracción con disolventes, la extracción discontinua y la continua. La extracción discontinua se utiliza en plantas pequeñas y genera baja cantidad de desechos, mientras que la continua se puede utilizar en plantas de gran escala (Becerra, 2004, p.1; KMEC, 2016, p.1).

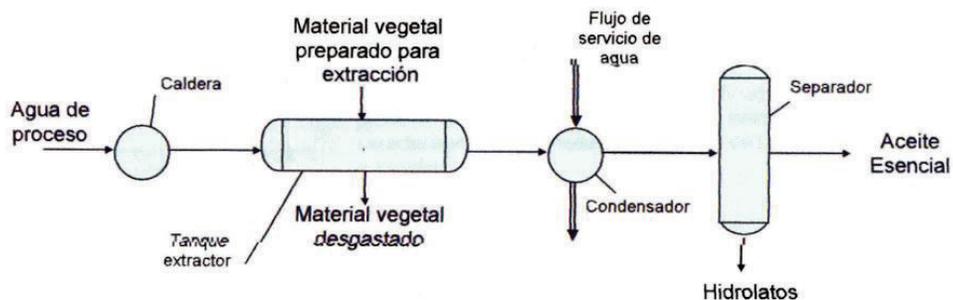


Figura 1.5. Método de extracción continua con solventes de aceites
(SENA, 2012, p.1)

La extracción mecánica es el proceso en el cual las semillas son trituradas para obtener su aceite, el esquema de una prensa con sistema de tornillo sin fin se muestra en la Figura 1.6. Este método puede ser de dos tipos, de forma continua y discontinua. La extracción en prensa continua se basa en pasar las semillas a través de un tornillo sin fin, mientras que la extracción discontinua funciona con cargas sucesivas en prensas hidráulicas (UNAD, 2005, p.1).

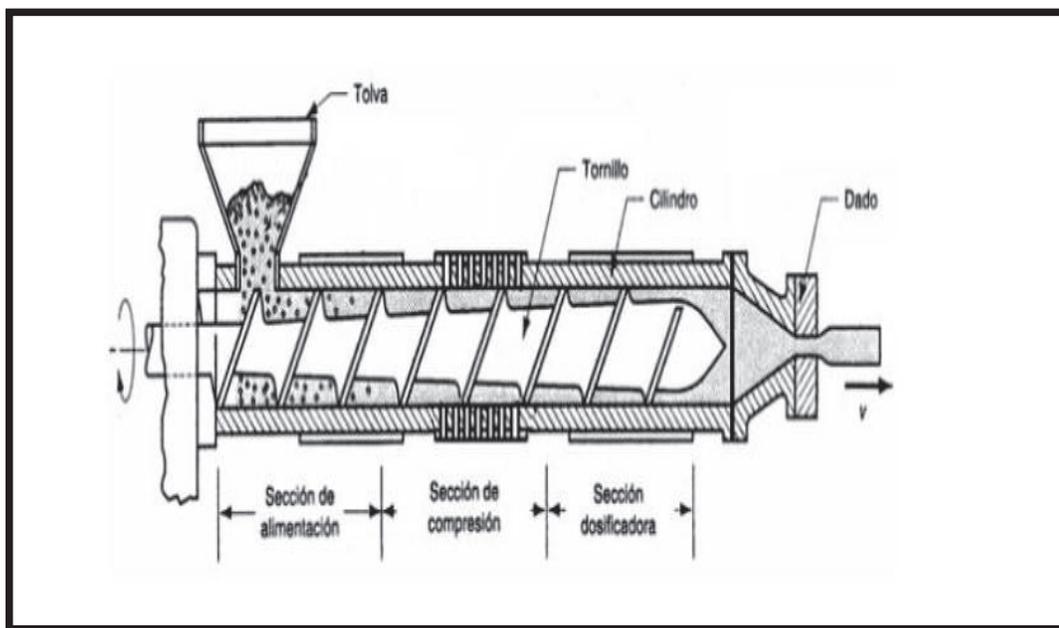


Figura 1.6. Esquema de extrusora
(Galarraga, 2015, p.42)

1.1.1.3 Producción de biodiesel a partir de aceite de piñón

El aceite de piñón y otros aceites vegetales han permitido desarrollar biocombustibles y aportar así en la producción de energía. En principio los aceites vegetales fueron usados directamente en el motor de un automóvil, pero debido a los problemas de alta la viscosidad y la baja volatilidad, se lo utiliza en mezcla con diesel de un 100 % - 20 % (Arpel, 2012, p.2)

Para utilizar el aceite como biocombustible sin afectar el motor de un automóvil, se requiere modificar químicamente al mismo, por esta razón se han investigado varios métodos como transesterificación, microemulsiones, pirólisis y nuevos métodos no convencionales que permiten mejorar las propiedades del aceite. Previo a la utilización de estos métodos todo aceite vegetal debe ser acondicionado, para lo cual generalmente se utiliza el método clásico alcalino que comprende las siguientes 5 etapas, que son:

1. **Desgomado con agua:** Este tratamiento consiste en hacer precipitar los complejos de fósforos presentes en los aceites y grasas mediante vapor o agua, para así evitar descomposición causada por microorganismos que podrían estar presentes en el aceite (FAO, 2015, cap.5).
2. **Adición de ácido fosfórico o cítrico:** La adición de los ácidos ayuda a eliminar o convertir los complejos fosfóricos en compuestos hidratados (FAO, 2015, cap.5).
3. **Neutralización de ácidos grasos libres:** Esta etapa permite eliminar los ácidos grasos libres utilizando sosa cáustica (UNAD, 2005, p.27)
4. **Blanqueo para adsorber y descomponer los hidroperóxidos:** En el blanqueo se absorben los compuestos coloreados presentes en el aceite (FAO, 2015, cap.5).

5. **Desodorización para eliminación de volátiles:** Es fundamental la eliminación de compuestos volátiles debido a que pueden afectar al rendimiento del aceite, esta etapa generalmente se realiza a bajas presiones y altas temperaturas (FAO, 2015, cap.5).

Todas estas etapas permiten eliminar impurezas, dar estabilidad, disminuir la acidez (<1%) y el porcentaje de humedad en el aceite es decir refinar el aceite (FAO, 2015, cap. 5; Ogbobe, 1993, p.1).

El aceite de piñón además de estar refinado, presenta las siguientes propiedades para poder ser usado como biocombustible.

- **Índice de acidez:** Representa la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio que se utiliza para neutralizar los ácidos libres grasos que se encuentran en un gramo de grasa. Este valor es importante debido a que un exceso de ácidos grasos libres afecta al rendimiento de la reacción y hace que se dificulte la purificación del biodiesel (Vivaz, 2010, p.39).
- **Humedad:** Representa el porcentaje de agua, siendo este un valor determinante en la formación de jabones. Este es un factor no deseable en la calidad de biocombustibles, se lo puede obtener por métodos gravimétricos (Vivaz, 2010, p.39).
- **Índice de saponificación:** Indica un valor promedio de la masa molecular de las grasas presentes en un aceite (Vivaz, 2010, p.40).
- **Índice de yodo:** Mide las insaturaciones presentes en la muestra de aceite. Generalmente se utiliza un reactivo Wijs para la medición. Este factor es uno de los más determinantes para la calidad de aceite para uso combustible ya que el grado de insaturaciones está directamente en relación con la fusión del combustible (Arias, 2014, p.52; Vivaz, 2010, p. 41).

- **Índice de peróxido:** Mide el grado de oxidaciones en el aceite, este parámetro permite determinar si el aceite tiene alto grado de rancidez y requiere tratamiento adicional. Además está directamente relacionado con el manejo y almacenamiento de la muestra (Calle, Castro y Coello, 2007, p. 2).
- **Ácidos grasos libres:** Los ácidos grasos sirven para identificar un aceite, el porcentaje de ácidos presentes determinan que tipo de aceite se tiene, esta caracterización se realiza por cromatografía de gases.

1.1.1.4 Métodos convencionales de producción de biodiesel

El desarrollo de biocombustibles empezó en el siglo (IX) cuando se probó el uso de un aceite vegetal en un motor, sin embargo, las pruebas resultaron negativas debido a la formación de depósitos de carbón y coque en los inyectores, además aumento en la densidad del lubricante y formación de gel en el aceite, por estas razones se probó la mezcla de un aceite vegetal con una parte de diesel mejorando la calidad del mismo en las propiedades como: viscosidad y volatilidad, sin embargo la mezcla no resulta exitosa si la parte correspondiente al aceite es mayor al 20 % (Alfonsín, Barros y Maceiras, 2015, p.7; Pardal, 2012, p. 15; PROECUADOR, 2013, p.1).

Entre otros métodos utilizados están las microemulsiones que forman microestructuras a partir de líquidos inmiscibles y tienen propiedades similares al diesel N°2. También se ha estudiado el craqueo térmico o pirólisis que trata de la conversión de largas cadenas de carbono en otras más pequeñas, utilizando energía calórica para formar biodiesel, el mismo que tiene características muy similares a la gasolina y diesel (Pardal, 2012, p.16; Barriga, 2007, p. 3).

La transesterificación es la técnica que consiste en la reacción de una grasa con un grupo alcohólico (metanol o etanol) utilizando un catalizador, produciendo ésteres y glicerina, como se puede observar en la Figura 1.7 (Pardal, 2012, p. 17).

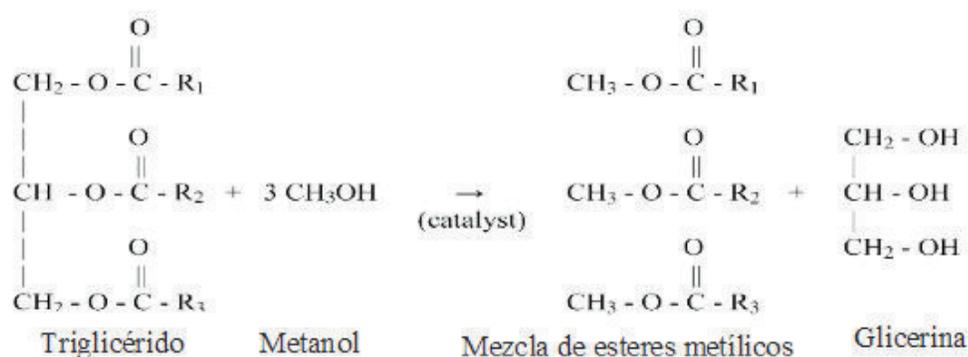


Figura 1.7. Reacción de transesterificación

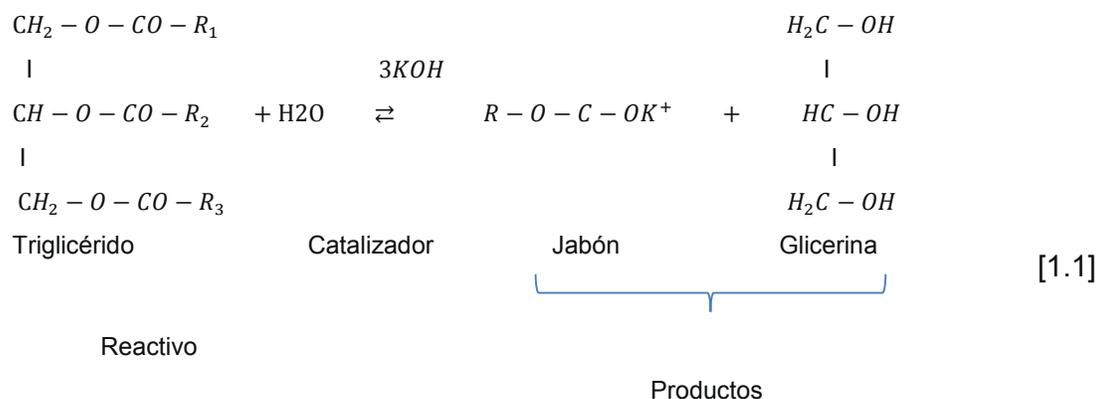
En la Figura 1.7, se observa que la transesterificación consiste primeramente en convertir los triglicéridos a diglicéridos y posteriormente a monoglicéridos. En la transesterificación se debe tener en cuenta el tipo de materia prima, las condiciones de reacción, la relación molar entre el alcohol y el aceite, el tipo y cantidad del catalizador y la agitación, estas variables determinan el rendimiento del biodiesel (Dermibas, 2008, pp. 923-927; Huertas y Sánchez, 2012, p. 24).

La transesterificación se puede realizar con el uso de catalizadores y sin el uso de los mismos. En la transesterificación catalítica, hay que considerar que se obtenga la mínima cantidad de agua y ácidos grasos libres que favorecen la formación de jabones y disminuyen el rendimiento de la reacción. Adicionalmente el uso de catalizadores incrementa los costos de producción (Leung et al., 2010, p.1083). A pesar de que en la transesterificación catalítica se obtienen altos rendimientos de alrededor del 90 %, existen inconvenientes como recuperación del catalizador, generación de efluentes, e incluso corrosión en los equipos (Chamorro, Dagnino, Díaz, Herrero, Morales y Sequeira, 2009, p. 0687; Leung et al, 2010, p.1083)

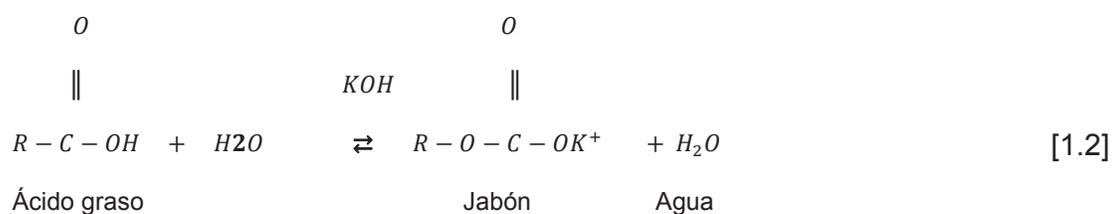
Además de los problemas descritos anteriormente con el uso de catalizadores, los glicéridos y los alcoholes deben ser anhidros sin superar el 0,06 % de agua en volumen y el porcentaje de ácidos grasos debe ser bajo, lo que implica que la reacción debe controlarse cuidadosamente para evitar la formación de jabones (Leung et al., 2010, p.1083).

La formación de jabones se origina a partir de reacciones secundarias las cuales pueden ser de saponificación y de neutralización de los ácidos grasos libres, que se describen en las ecuaciones 1.1 y 1.2.

- Reacción de saponificación



- Reacción de neutralización de ácidos grasos libres



En las ecuaciones 1.1 y 1.2 se observa la formación de jabones debido al grupo OH presente en el catalizador, razón por la cual se debe controlar la temperatura y la naturaleza de los reactantes los cuales deben tener mínima cantidad de agua (Vivaz, 2012, pp.34-35).

Estos inconvenientes promueven la investigación de métodos no tradicionales entre los cuales está la transesterificación no catalítica que puede ser a

condiciones supercríticas y subcríticas de presión y temperatura, alcanzando rendimientos superiores al 90 % (Pardal, 2012, p.40).

A continuación en la Tabla 1.1 se describen los métodos convencionales.

Tabla 1.1. Métodos convencionales de utilización de aceite y biodiesel

| MÉTODO | DESCRIPCIÓN | VENTAJAS | DESVENTAJAS |
|--|---|---|---|
| Uso de aceite directamente en el motor | Método más antiguo se usa directamente o en mezcla con diesel en porcentaje del 20 % de aceite con 80% de diesel. | Menos contaminante Menor costo | Alta viscosidad Bajo rendimiento en el motor |
| Microemulsiones | Dispersión coloidal de equilibrio de microestructuras de fluido ópticamente isótropo. | Baja viscosidad Mejora características de pulverización por vaporización explosiva de los componentes de bajo punto de ebullición. | Depósitos de carbono pesado Combustión incompleta |
| Craqueo térmico o pirólisis | La pirólisis es la transformación de una materia en otra por medio de calor o con ayuda de un catalizador. | Se obtienen productos con características similares a los derivados del petróleo. Se puede usar variedad de catalizadores. | Compleja caracterización puede producir varios subproductos. |
| Transesterificación convencional con catalizador (básico, ácido, enzima) | Reacción de una grasa o aceite con un grupo alcohólico formando ésteres y glicerina. | Técnica de bajo costo. Fácil caracterización del biodiesel. | Compleja recuperación del catalizador. Formación de subproductos, gases y efluentes. |

1.2 MÉTODOS NO CONVENCIONALES DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Los problemas generados por el uso de catalizadores, han permitido el estudio de nuevas alternativas para la elaboración de biodiesel, estas técnicas son: transesterificación con catalizadores heterogéneos, en condiciones supercríticas, con baño y sonda de ultrasonido y en condiciones subcríticas, obteniendo altos rendimientos en la calidad del biodiesel (Cao et al., 2005, p.347; Liu et al., 2008, p.2; Leung et al., 2010, p.1 085; Komintarachat, Ngaprasertsith. y Sawangkeaw, 2015).

Estos nuevos métodos permiten disminuir la cantidad de efluentes, eliminar la etapa del lavado, obtener menos cantidad de subproductos, disminuir la contaminación causada por catalizadores y evitar la saponificación de los productos de reacción (Fukuda, Kondo y Noda, 2001, p. 412; Dávila, Martínez, Muñoz, Ocaranza, Ramírez y Rojas, 2014; pp. 380-386). A continuación se describen los principales métodos.

- **Transesterificación con catalizadores heterogéneos:** Se refiere a la conversión de ácidos grasos de un aceite vegetal en ésteres, con el uso de catalizadores sólidos como óxido titánico/óxido silícico ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), óxidos de fósforo y vanadio di hidratado ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), entre otros, los cuales pueden ser recuperados mediante filtración (Barbosa y Mosquera, 2009, p. 15; Franco, Ríos, y Zuleta, 2009, p.1).
- **Transesterificación usando baño ultrasonido:** Este método se refiere a la aplicación de ondas de ultrasonido, correspondientes a un espectro electromagnético superior a 20 kHz, sobre una mezcla de aceite con alcohol, provocando una temperatura y presión interna en las cavidades de 5 000 K y 304 MPa, de esta manera se obtiene biodiesel en tiempos cercanos a 30 minutos y con rendimientos del 90 % (Gutiérrez y Ruíz, 2015, p. 1 729).

- **Transesterificación con sonda de ultrasonido:** En este método se introduce una sonda que genera ultrasonidos de forma directa en la mezcla aceite-alcohol, lo que hace que la reacción sea mucho más rápida (Barros, 2015, p.10).
- **Transesterificación en condiciones supercríticas:** Se refiere a la conversión de triglicéridos en ésteres, en condiciones de temperaturas cercanas a 623 K y presiones entre 20 MPa a 40 MPa, este método pretende disminuir el tiempo de reacción a tan solo pocos minutos y alcanzar rendimientos del 99 %, obteniendo por lo tanto biodiesel de alta calidad, sin embargo los costos del proceso son muy altos (Anitescu, Deshpande, Rice y Tavlarides, 2009, p. 1 835; Corazza, Dariva, Oliveira, Rovani, Silva, y Weschenfelder, 2007, pp. 5 304-5 309; Dermibas, 2005, pp. 858-865; Kiwjaroun, Tubtimdee, y Piumsomboon, 2009, pp. 143-153).
- **Transesterificación en condiciones subcríticas:** Las condiciones subcríticas son inferiores a las críticas refiriéndose a las propiedades del alcohol que se utiliza. En la Tabla 1.2 se pueden observar las propiedades críticas para el metanol y etanol (Pardal, 2012, p.40).

En general se ha estudiado la transesterificación a condiciones subcríticas en presencia de catalizador, sin embargo como se mencionó anteriormente es un inconveniente su recuperación, por lo que el prescindir del mismo sería una alternativa técnica y económicamente viable para obtener altos rendimientos superiores al 90 % y biodiesel más limpio (Pardal, 2012, pp.30-39; Bunyakiat, Ngamprasertsith, Sawangkeaw y Teeravituud; 2011, pp. 10 704-10 710).

Tabla 1.2. Condiciones críticas de presión y temperatura para metanol y etanol

| Alcohol | Presión (MPa) | Temperatura (K) |
|---------|---------------|-----------------|
| Metanol | 8,0 | 513 |
| Etanol | 6,4 | 514 |

A continuación en la Tabla 1.3 los métodos no convencionales para producción de biodiesel.

Tabla 1.3. Ventajas y desventajas de la producción de biodiesel por métodos no convencionales

| MÉTODO | DESCRIPCIÓN | VENTAJAS | DESVENTAJAS |
|---|---|---|--|
| Transesterificación con catalizadores heterogéneos | Se fundamenta en las características nucleofílicas y electrofílicas del grupo carbonilo de los triglicéridos y del alcohol. | Menos contaminante Menor costo | Puede complicarse la recuperación del catalizador. |
| Transesterificación baño ultrasonido | Dispersión coloidal de equilibrio de microestructuras de fluido ópticamente isótropo. | Baja viscosidad Mejora características de pulverización por vaporización de los componentes de bajo punto de ebullición. | Altos costos de instalación. |
| Transesterificación sonda de ultrasonido | La pirolisis estrictamente definido es la conversión de una sustancia en otra por medio de calor o con ayuda de un catalizador. | Se obtienen productos con características similares a los derivados del petróleo. Se puede usar variedad de catalizadores. | Altos costos de instalación |
| Transesterificación a condiciones supercríticas | Reacción de una grasa o aceite con un alcohol para formar ésteres y glicerol a condiciones de presión y temperaturas altas. | Alto rendimiento Menor tiempo de reacción Biocombustible de alta calidad. Producción de menos contaminantes. | Alto costos de operación. Se requiere de mucho cuidado en montaje de equipos de alta tecnología. |
| Transesterificación a condiciones subcríticas con el uso de co-solventes. | Reacción de una grasa o aceite con un grupo alcohólico formando ésteres y glicerina a condiciones de presión cercanas a los 220 psi, temperaturas bajas y con co-solvente para mejorar el rendimiento de la reacción. | Rendimientos altos Menor tiempo de reacción. No es necesario tener equipos de alta tecnología. | Las condiciones de operación deben ser controladas. Posible producción de gases. Los co-solventes deben ser totalmente eliminados. |

1.2.1 PROPIEDADES DEL BIODIESEL

Para determinar si un biocombustible es apto para uso en automotores, es necesario que cumpla con los requerimientos impuestos en la norma de calidad que rige en el país, la norma INEN 2 482 “Requisitos para biodiesel” mostrada en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Norma INEN 2 482 “Requisitos para biodiesel”

| REQUISITOS | UNIDAD | MÍNIMO | MÁXIMO |
|-----------------------------------|--------------------|--------|--------|
| Punto de inflamación | K | 393,15 | - |
| Densidad a 15 ° C | kg/m ³ | 860 | 900 |
| Contenido de agua | mg/kg | - | 500 |
| Agua y sedimentos | % | - | 0,05 |
| Contenido de azufre | mg/kg | - | 10 |
| Cenizas sulfatadas | %(m/m) | - | 0,02 |
| Viscosidad cinemática a 40 C | mm ² /S | 3,50 | 5 |
| Residuo de carbón | % | - | 0,05 |
| Número de cetano | - | 49 | - |
| Corrosión lámina de cobre | Clasificación | - | 3 |
| Temperatura de destilación al 90% | K | - | 633 |

A continuación se describen las propiedades para biodiesel.

- **Densidad:** Es un parámetro importante para la calidad de biodiesel, que depende del aceite del cual proviene, un valor bajo puede indicar presencia de alcohol en la mezcla (Arpel, 2007, p.9).

- **Porcentaje de azufre:** Indica la cantidad de sulfuros presentes en el biodiesel. Los biocombustibles tienen una cantidad mínima de azufre de alrededor de 15 ppm por lo que no forman dióxido de azufre (SO₂) reduciendo la corrosión del sistema de escape (Arpel, 2007, p.9; Vivaz, 2010,p.40).
- **Viscosidad cinemática:** La viscosidad es uno de los requerimientos más determinantes para la calidad de un biodiesel. Un valor alto indica afectación directa al bombeo disminuyendo así la vida útil del motor del automóvil. Valores bajos de viscosidad corresponden a exceso de alcohol (Arpel, 2007, p.9).
- **Punto de inflamación:** Este factor indica las medidas que se deben tomar con respecto a seguridad contra incendios, al ser un valor inferior al permitido en la norma puede indicar que existe presencia de alcohol que no ha reaccionado lo que causa problemas en el almacenamiento y manejo del biodiesel (Arpel, 2007, p. 9).
- **Número de cetano:** Indica la calidad de ignición de una fuente combustible que puede ser diesel. Es recomendable que este valor supere los 38 para evitar retardos en la ignición (Leiva y Rodríguez, 2016, p. 1)
- **Corrosión en lámina de cobre:** Esta experimentación consiste en evaluar el efecto del biodiesel en partes del motor del automóvil que pueden ser de cobre, lo que permite identificar si puede haber corrosión (Vivaz, 2012, p. 52).

1.2.2 USO DE CO-SOLVENTES EN LA TRANSESTERIFICACIÓN

En la transesterificación no convencional se utilizan otros fluidos para mejorar la reacción, estos fluidos pueden ser co-solventes, los mismos que mejoran la

miscibilidad de los reactantes y las características del biodiesel obtenido (Pardal, 2012, p.39).

El término co-solvente se refiere a un segundo solvente añadido, dado que el primer solvente es el alcohol. El co-solvente debe estar generalmente en una relación molar de 1:4 con respecto al alcohol, y provoca los siguientes efectos: aumenta la dependencia de la presión y temperatura del alcohol, modifica las características de la mezcla aceite–alcohol y mejora la miscibilidad de la misma (Larrayoz, 2012, p.27).

Para escoger el co-solvente adecuado se deben analizar sus propiedades; generalmente se prefieren los co-solventes de naturaleza polar pues facilitan su recuperación, ya que son solubles en agua. Otro factor importante caracterizar es el punto de ebullición que no debe ser cercano al del alcohol pues dificultaría la recuperación del solvente. A continuación en la Tabla 1.5 los puntos de ebullición de los co-solventes más comúnmente utilizados (Kuramochi, Maeda, Nakamura, Osako y Sakai, 2008, pp. 10076-10079; Larrayoz, 2012, p.27).

Tabla 1.5. Puntos de ebullición del metanol y co-solventes

| Co-solvente | Punto de ebullición (K) |
|------------------|-------------------------|
| Metanol | 338 |
| Tetrahidrofurano | 339 |
| Acetona | 329 |
| Éter dietílico | 308 |

Es necesaria la eliminación de estos solventes del producto, debido a que generalmente son tóxicos y pueden bajar la calidad del biodiesel. A continuación las características de los co-solventes más utilizados en la industria.

- **Tetrahidrofurano:** Es un líquido incoloro orgánico, tóxico e inflamable cuyo inconveniente es la formación de peróxidos y como se observa en la Tabla

anterior el tetrahidrofurano tiene un punto de ebullición muy cercano al punto de ebullición del metanol, dificultando su recuperación (Guan, Kusakabe, Moriyama y Sakurai, 2008, p.303).

- **Acetona:** Compuesto orgánico con bajo punto de ebullición, se produce de forma natural en plantas, árboles, incendios forestales y como producto de la descomposición de la grasa corporal, por lo que es fácil obtenerla, además es una sustancia volátil y muy soluble en el agua (ATSDR, 2016, p. 1).
- **Éter dietílico:** Es un líquido con alta inflamabilidad, en presencia de oxígeno puede formar peróxidos muy explosivos. El eter dietílico figura en la lista de sustancias peligrosas Hazardous substance list. Tiene bajo punto de ebullición que permite disminuir la tensión superficial entre las fases del alcohol y del aceite, durante la combustión puede descomponerse en monóxido de carbono y dióxido de carbono (Pardal, 2012, p.41).

2. PARTE EXPERIMENTAL

En el proyecto se estudió la producción de biodiesel a partir de aceite de piñón mediante transesterificación bajo condiciones subcríticas. El desarrollo experimental consistió en la caracterización del aceite de piñón, la determinación de las condiciones de presión y temperatura de la reacción de transesterificación a las que se obtuvieron los mejores resultados. Posteriormente se evaluó el uso de acetona como co-solvente con diferentes concentraciones de mezcla metanol: acetona.

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE PIÑÓN

2.1.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Descripción de equipos y reactivos utilizados en la experimentación:

Materiales:

- Erlenmeyer, 50, 100 y 500 mL
- Tuberías de cobre, 3/4"
- Propipetas
- Pipetas de 0,1, 0,5 y 1 mL
- Vasos de precipitación, 500, 100, 50 mL
- Tubos de ensayo con rosca
- Tanque de nitrógeno, Linde, 1500 psi

Equipos:

- Reactor de acero inoxidable (*batch*), 300 atm, 350 ° C (Existente en el Laboratorio de Operaciones Unitarias)
- Agitador, MMI /63, 60 V
- Balanza analítica, ADAM PW 124, 100 g, 0,0001 g
- Equipo de carbón con radson, (Existente en el Laboratorio de Petróleos)

- Cromatógrafo de gases (FID), PERKIN ELMER CLARUS 500, Gas portador helio.
- Plancha de calentamiento, CORNING, PC-100
- Baño María para tubos de ensayo

Reactivos:

- Acetona grado técnico, 96%, Baker
- Metanol potable, 95%, Mallinckrodt
- Éter de petróleo , Baker
- Ácido clorhídrico, 1N, Baker
- Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4 anhidro), Gr, Departamento de Ingeniería Química
- Ácido clorhídrico (HCl), 1 N, Departamento de Ingeniería Química.

La materia prima utilizada fue el aceite de piñón. El Ministerio de Electricidad y Energías Renovables proporcionó muestras representativas de aceite de piñón (8 galones) de un mismo lote, provenientes de la “Planta Extractora de Aceite Vegetal de Piñón”, cantón Portoviejo, provincia de Manabí. El aceite ya se encontraba refinado por lo que no requirió acondicionamiento o purificación previos a la ejecución de los diferentes ensayos (INIAP, 2013, p.1).

La caracterización del aceite de piñón se realizó 48 horas después de que se recibió la muestra de la “Planta extractora de aceite de piñón”. La caracterización se realizó tomando en cuenta las propiedades y métodos que se detallan en la Tabla 2.1, los cuales se realizaron en el Laboratorio del Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología y en el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional.

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicos y métodos de caracterización del aceite de piñón

| PROPIEDADES | MÉTODO |
|--------------------------|-------------------|
| Humedad | AOAC 926.12 |
| Índice de acidez | INEN 38 |
| Índice de peróxido | AOAC 965.33 |
| Ácidos grasos libres | NTE INEN-ISO 5508 |
| Índice de yodo (Wijs) | AOAC 920.159 |
| Índice de refracción | AOAC 921.08 |
| Índice de saponificación | AOAC 920.160 |
| Densidad relativa | INEN 35 |

Los métodos mencionados en la Tabla 2.1 se describen en el ANEXO I. Estas propiedades permitieron determinar si el aceite de piñón podía ser considerado como materia prima para la obtención de biodiesel.

El aceite de piñón deberá cumplir con los parámetros de la norma VDIN 51 605, que describe “Calidad de aceites vegetales naturales para uso como combustibles”. Adicionalmente se determinó el porcentaje de ácidos grasos libres por cromatografía de gases en el Laboratorio de Análisis Instrumental del Departamento de Ingeniería Química (Thuneke, 2007, p.2 613).

2.2 DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE PIÑÓN EN FUNCIÓN DEL RENDIMIENTO, VISCOSIDAD Y NÚMERO DE CETANO

Para determinar las condiciones de presión y temperatura que favorezcan el rendimiento y las propiedades del biodiesel, se utilizó un diseño experimental factorial 3^2 , donde las variables de entrada fueron la presión y la temperatura, mientras que las variables de salida las propiedades del biodiesel. En la Tabla 2.2 se detalla el diseño propuesto.

Tabla 2.2. Descripción de las condiciones de operación del reactor

| Relación volumétrica aceite de piñón-metanol (10:1) | |
|---|-----------------|
| Presión (MPa) | Temperatura (K) |
| 1,50 | 363,15 |
| | 373,15 |
| | 378,15 |
| 1,40 | 363,15 |
| | 373,15 |
| | 378,15 |
| 1,25 | 363,15 |
| | 373,15 |
| | 378,15 |

De acuerdo con datos bibliográficos de procesos supercríticos la presión varía entre 20 a 40 MPa y la temperatura entre 473 a 678 K, mientras que en métodos convencionales las temperaturas son de aproximadamente 333 K con presiones atmosféricas, por lo tanto en el presente proyecto se planteó utilizar condiciones intermedias de presión y temperatura sin que se alcancen las condiciones

críticas y que sean lo suficientemente altas para prescindir del catalizador, como se muestra en la Tabla 2.2 (Pardal, 2012, pp.38-54).

La transesterificación se efectuó en un reactor (*batch*) de acero inoxidable, agitado de alta presión que se encuentra en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional, el cual dispone de un sistema de calentamiento mediante resistencia eléctrica. Las características de operación del reactor se describen a continuación:

- Capacidad del recipiente del reactor, 1 L.
- Presión de operación máxima: 31 MPa.
- Temperatura de operación máxima: 623,15 K.

Para alcanzar las presiones de reacción requeridas, se utilizó nitrógeno gaseoso. Adicionalmente se consideraron las siguientes condiciones experimentales fueron las siguientes:

- Tiempo de reacción 60 minutos.
- Relación volumétrica de metanol: aceite 1:10.
- Todas las pruebas se realizaron por duplicado.

A continuación se muestra en la Figura 2.1 el esquema del reactor utilizado y del tanque de nitrógeno acoplado.

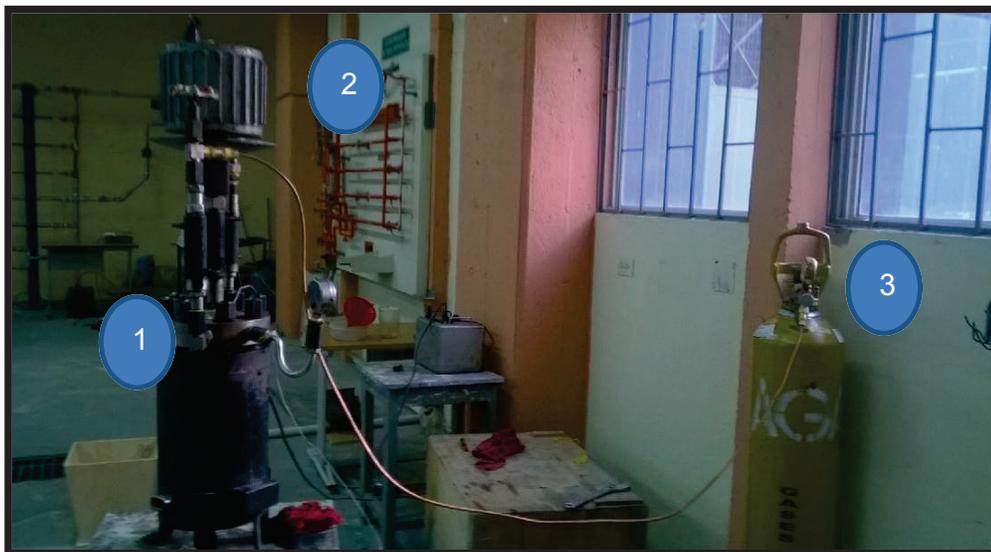


Figura 2.1. Reactor batch adaptado al tanque de nitrógeno
1.Reactor batch de alta presión, 2. Agitador, 3. Tanque de nitrógeno

Primeramente se cargó el reactor con 450 mL de aceite de piñón y 50 mL de metanol potable, para obtener una solución de 500 mL, correspondiente a la relación volumétrica 1:10 (Goncalves, Kakida, Pacheco, Tominaga y Saturnino, 2005, p.58; Pardal, 2012, p.38).

Una vez cargado el reactor, se le alimentó con nitrógeno gaseoso hasta alcanzar la presión deseada, se inició el calentamiento y la agitación hasta alcanzar la temperatura de reacción. Desde el momento que se alcanzó la temperatura deseada, se contabilizó el tiempo de reacción (60 minutos).

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se desconectó la calefacción manteniendo el suministro de gas para permitir la salida de la muestra evitando pérdidas del producto.

El producto recolectado, se dejó reposar por aproximadamente 24 horas, para separar la glicerina y los subproductos del biodiesel.

Posteriormente, se eliminó el metanol que no reacciona, para lo cual se calentó por 30 minutos la mezcla hasta una temperatura de 353,15 K. A esta mezcla se

le añadió agua manteniendo la agitación. Se dejó enfriar la muestra y se separó el metanol del biodiesel utilizando un embudo de separación.

Para determinar el rendimiento se pesó cada muestra del biodiesel obtenido y se relacionó con la masa de los reaccionantes.

Para el cálculo del rendimiento se utilizó la ecuación 2.1.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{masa de biodiesel obtenido}}{\text{masa de reactivos utilizados}} * 100 \quad [2.1]$$

Se caracterizaron las 18 muestras de biodiesel en el Laboratorio de Petr6leos, de acuerdo a los m6todos que se muestran a continuaci6n en la Tabla 2.3 (ASTM, 2008, INEN, 2009).

Tabla 2.3. Normas de caracterizaci6n del biodiesel

| PARÁMETROS | MÉTODO |
|---|-------------|
| Densidad | ASTM D 1298 |
| Punto de inflamaci6n | INEN 1047 |
| Agua y sedimentos | ASTM D1796 |
| Contenido de agua | ASTM D 95 |
| Viscosidad cinemática a 40°C | INEN 810 |
| Cenizas sulfatadas | INEN 1492 |
| Contenido de azufre | INEN 1490 |
| Corrosi6n en l6mina de cobre | INEN 927 |
| Número de cetano | INEN 1495 |
| Residuo carbonoso 10% | INEN 1491 |
| Temperatura de destilaci6n al 90% de recuperado | INEN 926 |

Los métodos mencionados en la Tabla 2.3 se describen en el Anexo II. Los resultados de caracterización de las muestras de biodiesel se compararon con los requisitos establecidos en la norma INEN 2482 “Requisitos para biodiesel”, que determina los límites máximos y mínimos de las propiedades de un combustible para ser considerado biodiesel (B100).

Los resultados de cada ensayo se evaluaron utilizando el programa STATGRAPHICS Centurion XVI.I, de esta manera se seleccionaron las muestras de menor viscosidad, mayor número de cetano y alto rendimiento (Ciria, 2012, p.8; Holguín, 1981, p.17; Pardal, 2012, p.47; Prasad y Srivasta, 1999, p.112).

2.3 EVALUACIÓN DEL USO DE ACETONA COMO CO-SOLVENTE EN EL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Los co-solventes de uso más común son: éter dietílico, tetrahidrofurano y acetona. El éter dietílico y el tetrahidrofurano permiten obtener altos rendimientos de la reacción, sin embargo, el primero es tóxico y el segundo altamente inflamable lo que dificulta su manejo y almacenamiento. Por estos inconvenientes se utilizó acetona por su menor toxicidad, afectación al ser humano y por ser de uso común a nivel industrial (Pardal, 2012, p. 249).

Determinadas las mejores condiciones de presión y temperatura que resultaron de los ensayos realizados sin co-solvente, se procedió a realizar pruebas con acetona. Para evaluar la concentración de acetona se utilizó un diseño experimental unifactorial aleatorio al azar, correspondiente a las siguientes concentraciones molares de metanol - acetona 1:1; 1:1,5 y 1:2. La reacción se realizó manteniendo constante el tiempo de reacción, la relación volumétrica metanol: aceite y la agitación (Pardal, 2012, p.40).

La preparación del medio de reacción se realizó con 450 mL de aceite de piñón y 50 mL de solución metanol / co-solvente. Estos ensayos se realizaron por

triplicado siguiendo el mismo procedimiento de carga y estabilización del reactor mencionado en la sección 2.2.

Posteriormente se caracterizaron todas las muestras de biodiesel resultantes del proceso de transesterificación con el uso de acetona de acuerdo con los métodos de la Tabla 2.3. De igual forma se evaluaron los resultados de los ensayos que cumplan con la norma INEN 2482 "Requisitos para biodiesel", y a su vez se analizaron utilizando el método estadístico ANOVA del programa STATGRAPHICS Centurion XVI.I.

Consecuentemente se comparó el rendimiento del biodiesel obtenido a las mejores condiciones de presión, temperatura y concentración de co-solvente del presente proyecto con el rendimiento obtenido por Arias (2014) quien trabajó con aceite de piñón a alta presión y temperatura y a las condiciones que se detallan a continuación (p.55).

Transesterificación catalítica

- Presión atmosférica
- Temperatura : 363 K
- Reactivos empleados: Metanol e Hidróxido de sodio

Transesterificación no catalítica

- Presión: 1,8 MPa
- Temperatura: 524 K
- Reactivos empleados: Etanol

Finalmente se compararon las propiedades del biodiesel obtenido en este proyecto con las propiedades del diesel N°2.

3. RESULTADOS

3.1 RESULTADOS PRELIMINARES CORRESPONDIENTES A LA CARACTERIZACIÓN DE ACEITE DE PIÑÓN

El aceite de piñón fue otorgado por el Ministerio de Electricidad y Energía Renovable. La muestra de aceite de piñón fue purificada previamente por “La planta extractora de aceite de piñón”. Los resultados de caracterización, métodos y límites permitidos por la norma VDIN 51 605 se muestran a continuación en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados de caracterización de aceite de piñón
(Tiempo de almacenamiento 1 semana)

| MUESTRA | ANALITOS | UNIDADES | Min* | Máx* | RESULTADOS | MÉTODO |
|-----------------|--|--|------|------|------------|-----------------|
| Aceite de piñón | Humedad | % (g/ 100g) | - | - | 0,060 | AOAC. 926,12 |
| | Índice de acidez (% Ácidos grasos libres) | mg KOH/ gramos aceite | | 2,0 | 1,540 | INEN 38 |
| | Índice de peróxido | meq.O ₂ / kg. aceite | - | - | 2 | AOAC 965,33 |
| | Índice de yodo (WIJS) | cgl/g | 95 | 125 | 114 | AOAC 920,159 |
| | Índice de refracción | | | | 1,471 | AOAC 921,08 |
| | Índice de saponificación | mg KOH requeridos para saponificar/ lg grasa | | | 187 | AOAC 920,160 |
| | Densidad | | | | 0,915 | INEN 35 |

En la tabla anterior, se observa un valor del índice de acidez de 1,54 mg.KOH/g.aceite, valor que es menor al límite máximo permisible de 2 mg.KOH/g.aceite; por este motivo la segunda muestra de aceite de piñón se utilizó para la transesterificación de biodiesel. Las otras propiedades obtenidas están dentro de los parámetros permitidos para que un aceite pueda ser usado para obtención de un biocombustible.

De los resultados del índice de acidez se puede deducir que el tiempo de almacenamiento está relacionado directamente con la acidez de un aceite, y que son importantes las condiciones ambientales de almacenamiento del aceite. El aceite de piñón se debe usar de manera inmediata después de su purificación para evitar acidez, rancidez, descomposición y apareamiento de microorganismos.

Los datos de caracterización de ácidos grasos del aceite obtenidos en el Laboratorio de Análisis Instrumental se muestran en la Tabla 3.2. Los ácidos linoleico, oleico y palmítico son los que se encuentran en mayor porcentaje en 30,2, 37,6 y 12,3 respectivamente, esto indica que el aceite puede ser usado como biocombustible.

Tabla 3.2. Porcentaje de ácidos grasos en el aceite de piñón (*Jatropha curcas*)

| Ácidos grasos | Porcentaje (%) |
|----------------------|----------------|
| Ácido linoléico | 30,2 |
| Ácido palmítico | 12,3 |
| Ácido oleico | 37,6 |
| Ácido esteárico | 7,3 |
| Ácido linolénico | 3,2 |
| Ácido docosadienoico | 5,3 |
| Ácido lignocérico | 6,4 |
| Ácido láurico | 0,2 |

La representación gráfica de la composición del aceite se muestra en la Figura 3.1.

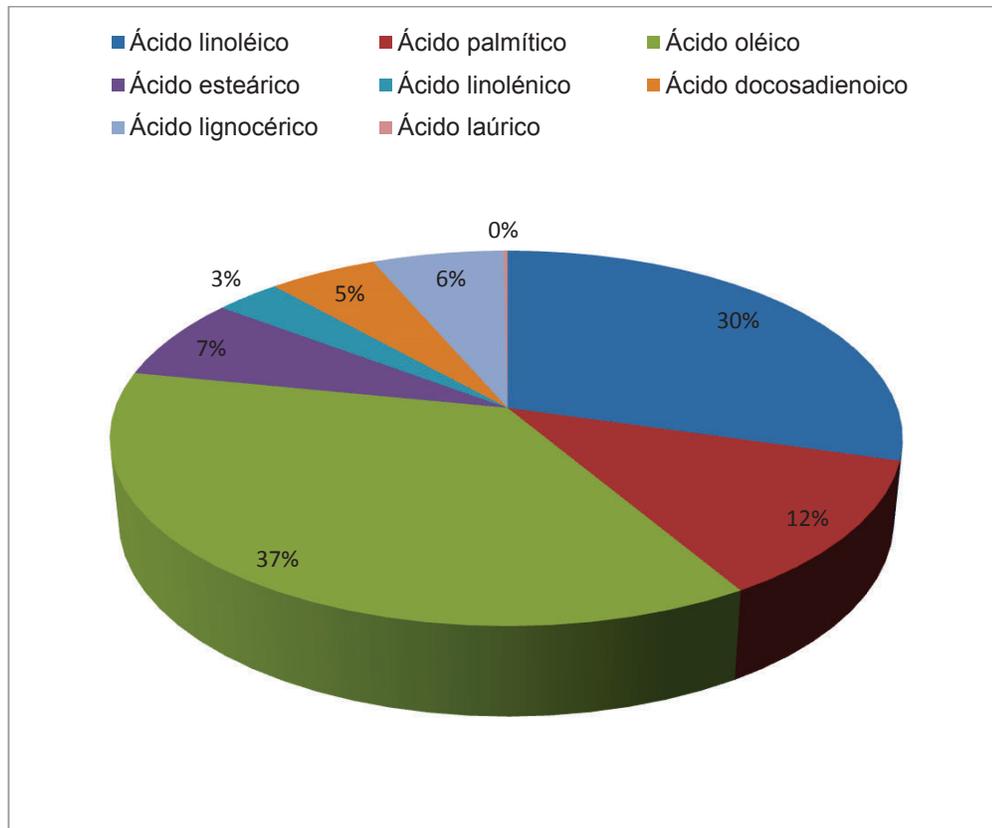


Figura 3.1. Representación gráfica de los porcentajes de ácidos grasos presentes en el aceite de piñón

3.2 OBTENCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE EL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN SIN EL USO DE CATALIZADOR NI CO-SOLVENTE

3.2.1 RENDIMIENTO DE BIODIESEL

Una vez que se obtuvieron las muestras de biodiesel del proceso de transesterificación sin catalizador y sin co-solvente se determinó el rendimiento

obtenido de cada uno de los ensayos como se muestra en la Tabla 3.3. Estos ensayos se realizaron por duplicado.

Tabla 3.3. Rendimiento de biodiesel de transesterificación sin catalizador ni co-solvente

| MUESTRA | PRESIÓN (MPa) | TEMPERATURA (K) | RENDIMIENTO (%) |
|---------|---------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 1,5 | 363,15 | 92,86 |
| 2 | | 373,15 | 92,17 |
| 3 | | 378,15 | 91,83 |
| 4 | 1,4 | 363,15 | 87,99 |
| 5 | | 373,15 | 87,43 |
| 6 | | 378,15 | 87,39 |
| 7 | 1,25 | 363,15 | 72,48 |
| 8 | | 373,15 | 69,12 |
| 9 | | 378,15 | 68,72 |
| 10 | 1,5 | 363,15 | 92,96 |
| 11 | | 373,15 | 92,41 |
| 12 | | 378,15 | 92,27 |
| 13 | 1,4 | 363,15 | 89,67 |
| 14 | | 373,15 | 87,52 |
| 15 | | 378,15 | 88,28 |
| 16 | 1,25 | 363,15 | 71,75 |
| 17 | | 373,15 | 69,97 |
| 18 | | 378,15 | 69,46 |

Se observa que el mayor rendimiento de todos los ensayos es 92,96 %, que corresponde a las condiciones de 1,5 MPa de presión y 363,15 K de temperatura. Estas condiciones de producción de biodiesel fueron las seleccionadas para la transesterificación con el uso de co-solvente (acetona).

Comparando el rendimiento del 70 % obtenido por Sánchez et al. (2015), quienes experimentaron con aceite de ricino a similares condiciones de presión y temperatura. El promedio obtenido del presente proyecto supera en 25 % al método descrito anteriormente, siendo una alternativa viable para mejorar el proceso y además disminuir costos debido a que no se utiliza catalizador (p.3). En las Figuras 3.2 y 3.3 se representan el porcentaje del rendimiento en función de la temperatura y presión respectivamente.

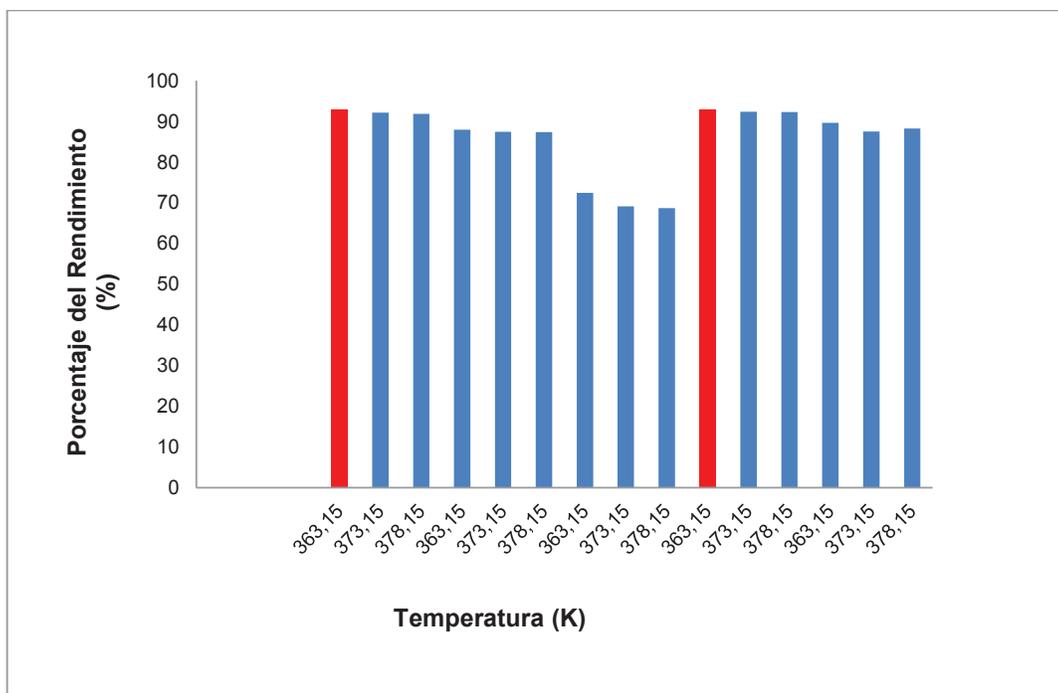


Figura 3.2. Representación de la variación del rendimiento en función de la temperatura

En la figura anterior, se observa que los mayores rendimientos obtenidos de 92 % representados por las barras de color rojo, se obtuvieron a la temperatura de 363 K.

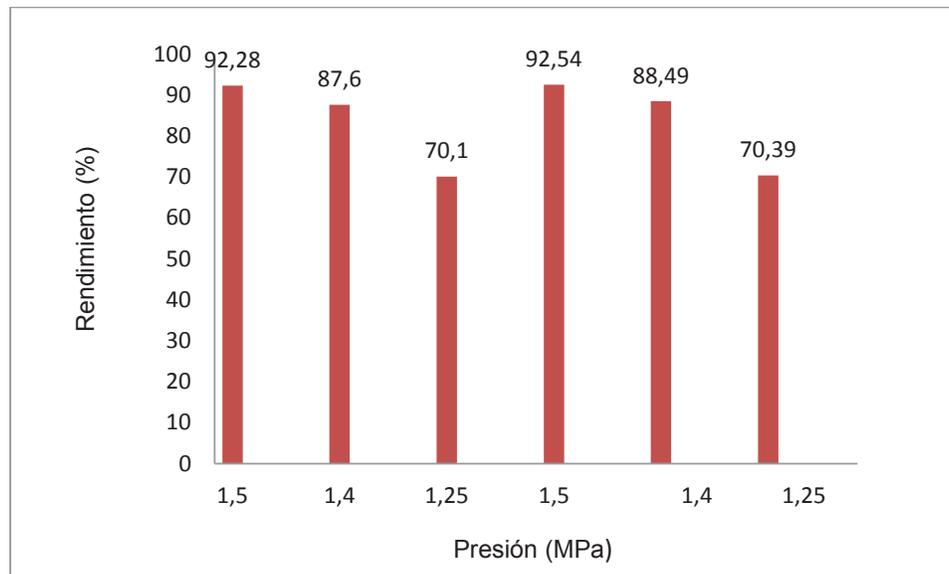


Figura 3.3. Representación de la variación del rendimiento en función de la presión

Las figuras anteriores indican que a mayor presión y menor temperatura se obtienen los más altos rendimientos.

Adicionalmente se realizó el análisis del rendimiento del biodiesel obtenido, mediante el programa STATGRAPHICS Centurion XVI.I con el cual se obtuvo el diagrama de pareto indicado en la Figura 3.4.

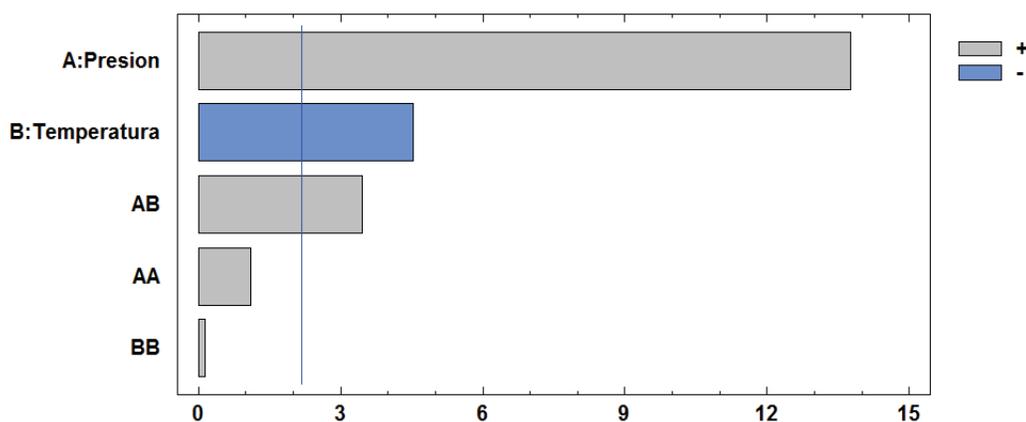


Figura 3.4. Diagrama Pareto en función del rendimiento

El diagrama estadístico representa mediante barras horizontales a las variables de presión y temperatura, y una línea vertical atraviesa a las barras. La línea

vertical indica el grado de confiabilidad estadística que tienen las variables analizadas. Con lo mencionado anteriormente se deduce que tanto la presión como la temperatura tienen un efecto significativo en el rendimiento de la reacción. Por lo contrario la barra de color azul correspondiente a la temperatura tiene efecto negativo en el rendimiento. Este comportamiento atípico se corrobora en estudios realizados por Guo y Leung (2006), quienes encontraron que al aumentar la temperatura más allá del nivel óptimo el rendimiento disminuye debido a la formación de jabones producidos.

En la Figura 3.4 se observa adicionalmente que existe una interacción entre la presión y temperatura, teniendo también un efecto significativo en el rendimiento.

En el proyecto al aumentar la presión de 1,2 a 1,5 MPa y bajar la temperatura de 378 K a 363 K, el rendimiento aumentó de alrededor del 68,00 % a 92,41 %, lo que corresponde a un incremento del 8 %.

3.2.2 CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL

La caracterización de las muestras de biodiesel sin uso de co-solvente se realizó en el Laboratorio de Petróleos a partir de los métodos indicados previamente en la Tabla 2.3. En la Tabla 3.5 se muestran las propiedades y valores límites permitidos para diesel # 2 y biodiesel, con los cuales se compararán los resultados de la caracterización de biodiesel.

Tabla 3.4. Parámetros permitidos para diesel N° 2 y biodiesel

| Ensayo | Diesel N° 2* | Biodiesel** |
|---|--------------------------|-------------------------------|
| Densidad | ----- | 0,860-0,900 g/cm ³ |
| Punto de inflamación | Mínimo 51 ° C | 120 ° C |
| Agua y sedimentos | Máximo 0,05 | Máximo 0,05 |
| Contenido de agua por cada 50 mL de biodiesel | Máximo 500 mg/kg | Máximo 500 mg/kg |
| Viscosidad cinemática a 40°C | Mínimo: 2,5 Máximo: 5 | Mínimo 3,5 Máximo 5 |
| Cenizas sulfatadas | Máximo 0,01% (m/m) | Máximo 0,02 % (m/m) |
| Contenido de azufre | Máximo 7 mg/kg | Máximo 10 mg/kg |
| Corrosión en lamina de cobre | Máximo 3 | Máximo 3 |
| Número de cetano | Mínimo 45 | Mínimo 49 |
| Residuo carbonoso 10% | Máximo 0,15 (%) | Máximo 0,05 (%) |
| Temperatura de destilación al 90% de recuperado | Máximo 360 ° C | Máximo 360 ° C |

* Norma INEN 1489

** Norma INEN 2482

En la Tabla 3.5 se muestran los resultados de la caracterización de biodiesel a 1,5 MPa y a las siguientes temperaturas: 363 K, 373 K y 378 K.

Tabla 3.5. Caracterización de biodiesel a presión 1,5 MPa y a diferentes condiciones de temperatura comparado con Biodiesel y Diesel N° 2

| PROPIEDADES | Diesel N °2 | BIO DIESEL | TEMPERATURA (K) | | |
|--|---------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------|----------------|
| | | | 363,15 | 373,15 | 378,15 |
| Densidad | ----- | 0,860-0,900 g/cm ³ | 0,849 | 0,888 | 0,892 |
| Punto de inflamación | Mínimo 51 ° C | Mínimo 120 ° C | 72,400 | 58,800 | 52,800 |
| Agua y sedimentos | Máximo 0,05 | Máximo 0,05 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Contenido de agua | Máximo 500 mg/kg | Máximo 500 mg/kg | 467 | 470 | 456 |
| Viscosidad cinemática a 40°C | Mínimo: 2,5 Máximo: 5 | Mínimo 3,5 Máximo 5 | 5,421 | 5,784 | 5,843 |
| Cenizas sulfatadas | Máximo 0,01 % (m/m) | Máximo 0,02 % (m/m) | 0,003 | 0,001 | 0,003 |
| Contenido de azufre | Máximo 7 mg/kg | Máximo 10 mg/kg | 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| Corrosión en lámina de cobre | Máximo 3 | Máximo 3 | 1 ^a | 1 ^a | 1 ^a |
| Número de cetano | Mínimo 45 | Mínimo 49 | 48,104 | 43,945 | 42,985 |
| Residuo carbonoso 10% | Máximo 0,15 (%) | Máximo 0,05 (%) | 0,048 | 0,037 | 0,036 |
| Temperatura de destilación al 90% de recuperado | Máximo 360 ° C | Máximo 360 ° C | 419,100 | 396,700 | 385,400 |

Los resultados anteriores muestran la comparación de los datos obtenidos con los límites permitidos para diesel N°2 y biodiesel. Las propiedades que cumplen con los requerimientos como biodiesel son: densidad, agua y sedimentos, contenido

de agua, cenizas sulfatadas, contenido de azufre, residuo carbonoso al 10 % y corrosión en lámina de cobre.

Comparando los resultados de la caracterización del biodiesel obtenido a 1,5 MPa con las propiedades del diesel N°2, los parámetros que cumplen con la norma son: densidad, punto de inflamación, agua y sedimentos, contenido de azufre, residuo carbonoso, cenizas sulfatadas y corrosión en lámina de cobre.

El punto de inflamación de la muestra de biodiesel para las tres diferentes temperaturas es menor a 120 ° C, valor que corresponde al mínimo permitido para la norma de biodiesel, sin embargo comparado con diesel N° 2 todos los valores cumplen con la norma, por lo que de esta manera no se formarán mezclas inflamables siendo un combustible apto para ser usado.

La temperatura de destilación al 90 % de recuperado tanto para biodiesel y diesel N° 2, sobrepasa en todos los casos al valor límite de 360 ° C, en 14 %, 9 % y 6 % para las temperaturas de 363,15 K, 373,15 K y 378,15 K, respectivamente, estos datos se podrían ajustar con la optimización del equipo, debido a que existían fugas.

La viscosidad al ser una de las propiedades que tiene una mayor incidencia en la calidad de biodiesel se analiza mediante un gráfico de barras como se muestra en la Figura 3.5 a continuación.

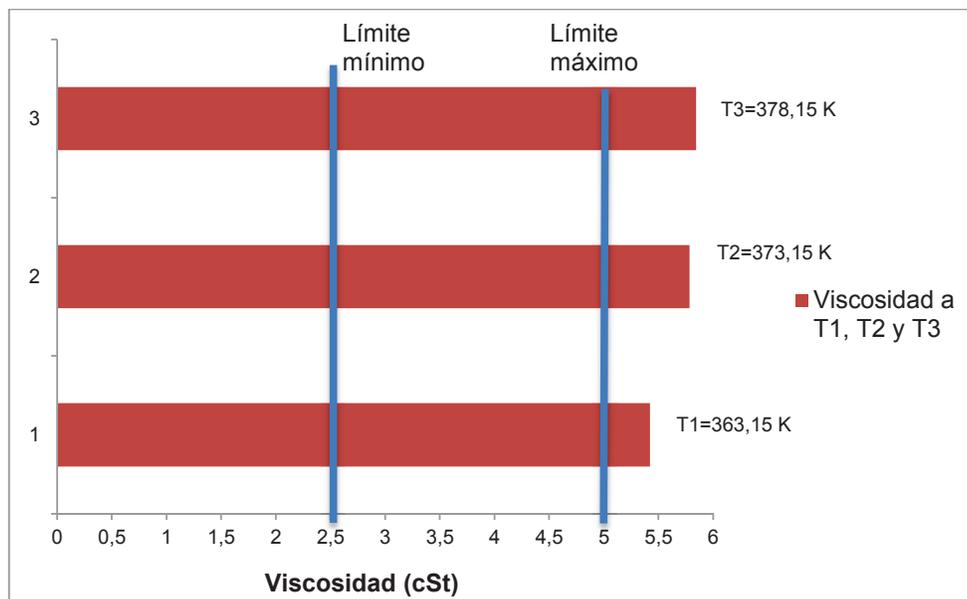


Figura 3.5. Comparación de la viscosidad de biodiesel a diferentes temperaturas con la viscosidad permitida de acuerdo con la norma para biodiesel y diesel (1,5 MPa)

En la figura anterior se representan los datos de viscosidad obtenidos experimentalmente con color rojo; las líneas de color azul corresponden a los valores límites de viscosidad indicados en la tabla anterior. La viscosidad para las tres diferentes temperaturas superó ligeramente el límite máximo de 5 cSt, en 14 %, 13 % y 7 % respectivamente. Estos valores de viscosidad son adecuados puesto que permiten que el biodiesel pueda ser bombeado sin afectar al sistema de inyección del motor. Dado que el límite máximo para diesel N° 2 es también de 5 cSt el análisis comparativo de la muestra de biodiesel es el mismo.

En la Figura 3.6 se observa la comparación de los valores de número de cetano del biodiesel obtenido experimentalmente con los valores mínimos permitidos para la norma de biodiesel y diesel N° 2.

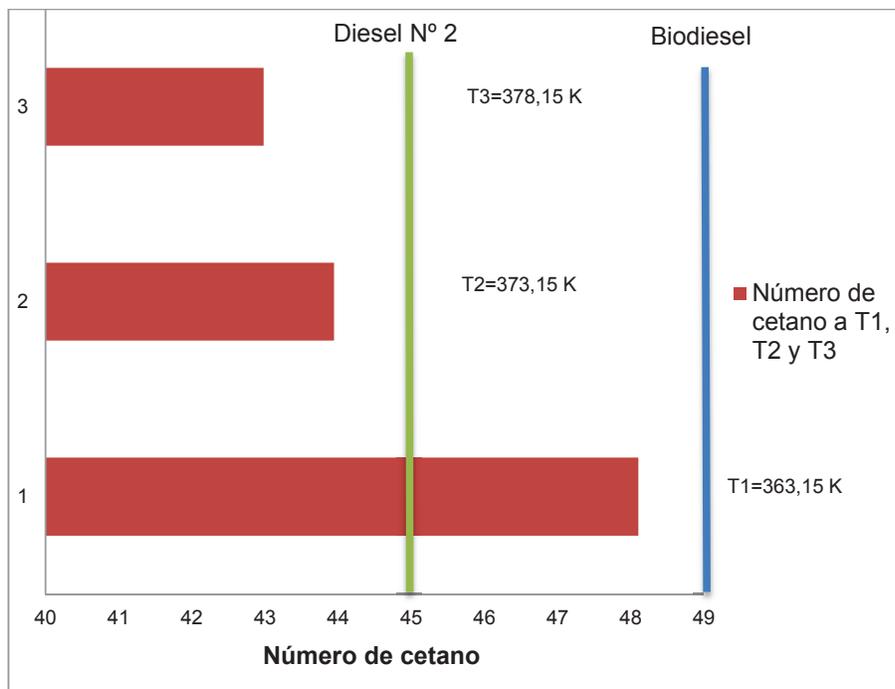


Figura 3.6. Comparación del número de cetano del biodiesel obtenido experimentalmente con el número de cetano permitido para la norma de biodiesel y diesel N°2 (1,5 MPa)

En la figura se observa que los datos de número de cetano obtenidos para las tres diferentes temperaturas están por debajo del límite mínimo permitido de 49 con respecto al biodiesel. Sin embargo el número de cetano de 48,10 a 363,15 K supera al valor mínimo de 45 establecido para diesel N° 2. Este valor indica que a menor temperatura se aumenta el número de cetano lo cual favorece la auto – ignición y disminuye la cantidad de depósitos en el motor.

A continuación se muestra la Tabla 3.6 que indica los resultados de caracterización del biodiesel obtenido a 1,4 MPa de presión y temperaturas de 363,15 K, 373,15 K y 378,15 K, comparados con las propiedades de biodiesel y diesel N°2.

Tabla 3.6. Caracterización de biodiesel a presión de 1,4 MPa y a diferentes condiciones de temperatura comparado con biodiesel y diesel N° 2

| PROPIEDADES | Diesel N° 2 | BIODIESEL | TEMPERATURA (K) | | |
|---|--------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------|----------------|
| | | | 363,15 | 373,15 | 378,15 |
| Densidad | ----- | 0,860-0,900 g/cm ³ | 0,8949 | 0,898 | 0,908 |
| Punto de inflamación | Mínimo 51 ° C | Mínimo 120 ° C | 51,350 | 44,450 | 42,800 |
| Agua y sedimentos | Máximo 0,05 | Máximo 0,05 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Contenido de agua | Máximo 500 mg/kg | Máximo 500 mg/kg | 389 | 324 | 354 |
| Viscosidad cinemática a 40°C | Mínimo: 2,5 Máximo: 5 | Mínimo 3,5 Máximo 5 | 8,797 | 8,848 | 10,595 |
| Cenizas sulfatadas | Máximo 0,01 | Máximo 0,02 % (m/m) | 0,004 | 0,006 | 0,006 |
| Contenido de azufre | Máximo 0,7 | Máximo 10 mg/kg | 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| Corrosión en lámina de cobre | Máximo No. 3 | Máximo No 3 | 1 ^a | 1 ^a | 1 ^a |
| Número de cetano | Mínimo 45 | Mínimo 49 | 40,905 | 39,470 | 37,810 |
| Residuo carbonoso 10% | Máximo 0,15 | Máximo 0,05 (%) | 0,030 | 0,040 | 0,022 |
| Temperatura de destilación al 90% de recuperado | Máximo 360 ° C | Máximo 360 ° C | 377,275 | 393,142 | 405,338 |

Las propiedades del biodiesel obtenido que cumplen con los parámetros permitidos para la norma correspondiente a biodiesel son: densidad, agua y

sedimentos, contenido de agua, contenido de azufre, cenizas sulfatadas, residuo carbonoso y corrosión en lámina de cobre.

Las propiedades que están dentro de los valores permitidos para el diesel N°2, son: densidad, agua y sedimentos y contenido de agua.

El punto de inflamación de las muestras caracterizadas presentan valores menores a 120 ° C valor que corresponde al mínimo para biodiesel. Mientras que el punto de inflamación de 51,35 ° C obtenido a 363,15 K cumple con el valor mínimo permitido para diesel N° 2.

La temperatura de destilación al 90 %, sobrepasa los límites tanto para biodiesel y diesel N°2, en 4,5 %, 8,4 % y 11,17 % para las tres diferentes temperaturas.

Los datos de viscosidad obtenidos experimentalmente aumentaron con la temperatura, superando en todos los casos al valor máximo permitido de 5 cSt, en 43,2 %, 43,4 % y 53 % para las diferentes temperaturas. A continuación se muestra la Figura 3.7 en donde se representa la variación de la viscosidad.

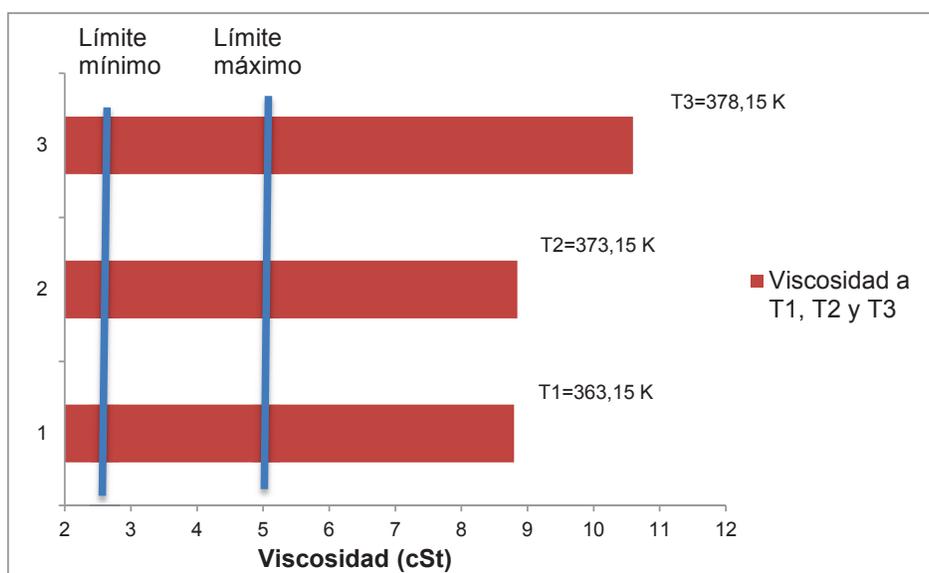


Figura 3.7. Comparación de la viscosidad del biodiesel obtenido experimentalmente con la viscosidad permitida para la norma de biodiesel y diesel N°2. (1,4 MPa)

El número de cetano del biodiesel obtenido experimentalmente disminuyó con el aumento de temperatura y disminución de presión. Estos valores se encuentran por debajo de los límites mínimos de 45 y 49 para diesel N°2 y biodiesel respectivamente, como se puede observar en la Figura 3.8.

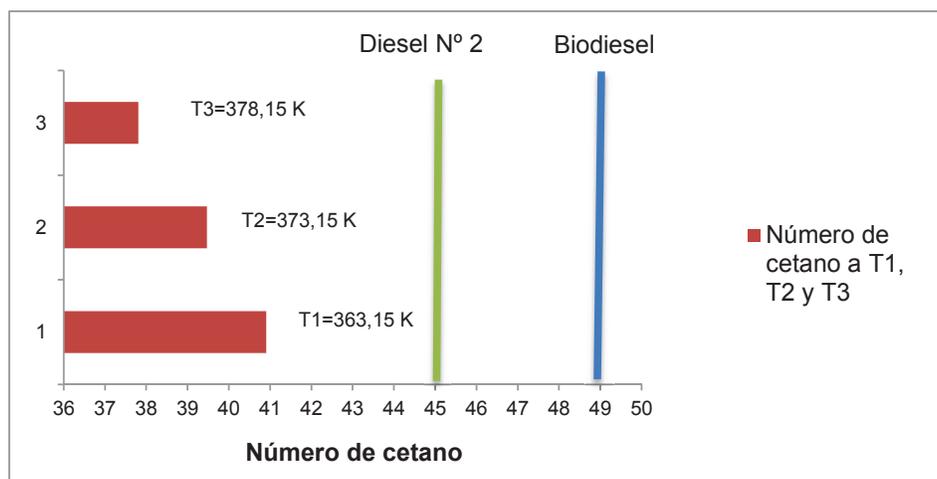


Figura 3.8. Comparación del número de cetano del biodiesel obtenido experimentalmente con el número de cetano permitido para la norma de biodiesel y diesel N°2 (1,4 MPa).

A continuación se muestra la Tabla 3.7 que indica la comparación de los resultados obtenidos a 1,25 MPa y temperaturas de 363,15 K, 373,15 K y 378,15 K, comparados con las propiedades de biodiesel y diesel N°2.

Tabla 3.7. Caracterización de biodiesel a presión 1,25 MPa y a diferentes condiciones de temperatura comparado con biodiesel y diesel N° 2

| PROPIEDADES | Diesel N° 2 | BODIESEL | TEMPERATURA (K) | | |
|----------------------|---------------------|----------------------------------|-----------------|----------|----------|
| | | | 363,15 K | 373,15 K | 378,15 K |
| Densidad | ----- | 0,860-0,900 g/cm ³ | 0,905 | 0,910 | 0,915 |
| Punto de inflamación | Mínimo 51 °C | Mínimo 120 °C | 45,650 | 41,300 | 37,800 |
| Agua y sedimentos | Máximo 0,05 | Máximo 0,05 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Cont. de agua | Máximo 500 mg/kg | Máximo 500 mg/kg | 342 | 356 | 336 |

Tabla 3.7. Caracterización de biodiesel a presión 1,25 MPa y a diferentes condiciones de temperatura comparado con Biodiesel y Diesel N° 2 (**continuación...**)

| | | | | | |
|---|--------------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Viscosidad Cinemática (cSt) a 40°C | Mínimo: 2,5 Máximo: 5 | Mínimo 3,5 Máximo 5 | 28,615 | 29,064 | 31,195 |
| Cenizas sulfatadas | Máximo 0,01 % (m/m) | Máximo 0,02 % (m/m) | 0,023 | 0,026 | 0,024 |
| Contenido de azufre | Máximo 7 mg/kg | Máximo 10 mg/kg | 0,016 | 0,016 | 0,017 |
| Corrosión en lámina de cobre | Máximo 3 | Máximo 3 | 1 ^a | 1 ^a | 1 ^a |
| Número de cetano | Mínimo 45 | Mínimo 49 | 35,010 | 29,340 | 31,950 |
| Residuo carbonoso 10% | Máximo 0,15 (%) | Máximo 0,05 (%) | 0,039 | 0,024 | 0,050 |
| Temperatura de destilación al 90% de recuperado | Máximo 360 °C | Máximo 360 °C | 383,310 | 355,680 | 376,870 |

Con respecto al biodiesel las propiedades que cumplen son densidad, agua y sedimentos, contenido de agua, cenizas sulfatadas, contenido de azufre y residuo carbonoso al 10 %.

Las propiedades que cumplen con los límites para diesel N°2 son: densidad, agua y sedimentos, contenido de agua, contenido de azufre, corrosión en lámina de cobre y residuo carbonoso.

El punto de inflamación disminuyó respecto a los experimentos realizados a presiones mayores, incumpliendo la norma para biodiesel y diesel N° 2.

La temperatura del 90 % de recuperado fue de 355 °C en el ensayo realizado a 373,15 K siendo menor al valor máximo permitido (360 °C), cumpliendo con la norma tanto para biodiesel y diesel N°2.

La viscosidad cinemática aumentó en 82 %, 83 % y en 85 % con respecto a los valores establecidos para biodiesel y diesel N° 2 con la disminución de presión y el aumento de temperatura. Estos valores son muy altos y se asemejan a la viscosidad del aceite de piñón cuyos valores están alrededor de 46 cSt. Lo que indica que la reacción de transesterificación no se llevó a cabo a estas condiciones. A continuación se muestra la Figura 3.9 donde se representa la variación de la viscosidad (INEN, 2009, p.2).

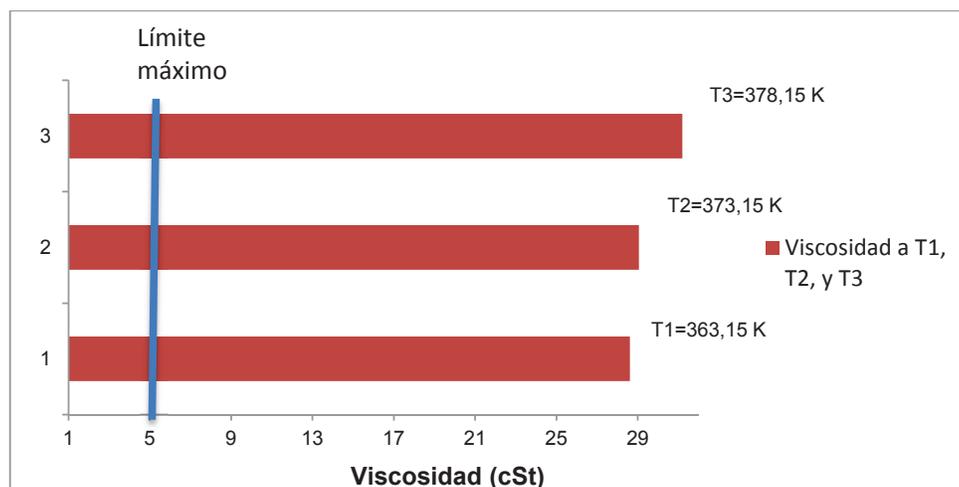


Figura 3.9. Comparación de la viscosidad del biodiesel obtenido experimentalmente con la viscosidad permitida para la norma de biodiesel y diesel N°2. (1,25MPa)

El número de cetano del biodiesel obtenido está por debajo del límite mínimo de 45 y 49 para diesel N°2 y biodiesel, respectivamente, como se muestra en la Figura 3.10.

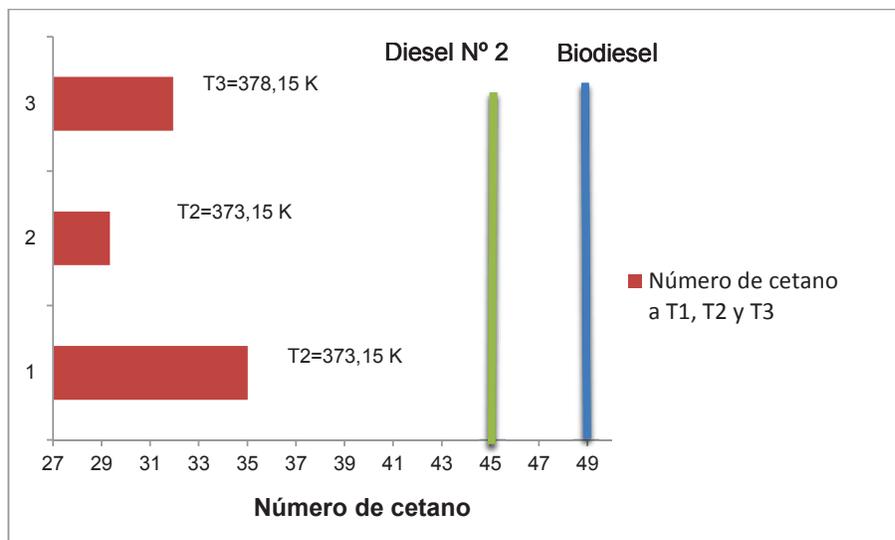


Figura 3.10. Comparación del número de cetano del biodiesel obtenido experimentalmente con el número de cetano permitido para la norma de biodiesel y diesel Nº2 (1,25 MPa)

A partir de los datos experimentales analizados anteriormente, las condiciones de presión y temperatura a las que se obtuvieron menor viscosidad, mayor número de cetano y mayor rendimiento de biodiesel fueron de 1,5 MPa y 363,15 K.

Además se realizó el análisis estadístico de múltiples respuestas en STATGRAPHICS Centurion XVI.I para las mismas propiedades, de esta manera se pudo comprobar que los valores estadísticos obtenidos de presión 1,5 MPa (220 psi) y temperatura 376,15 K (96 ° C) son valores muy cercanos a los obtenidos experimentalmente, esto se indica en la Figura 3.11.

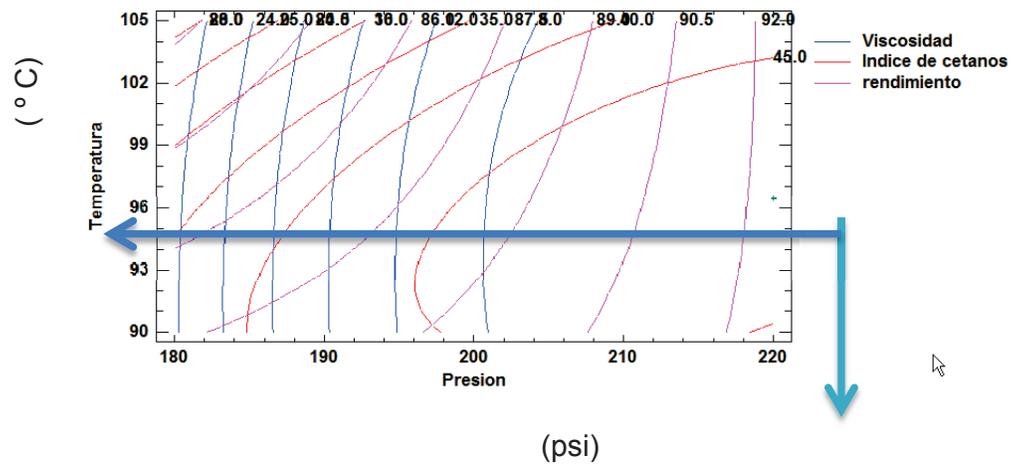


Figura 3.11. Diagrama de múltiples respuestas para viscosidad, índice de cetano y rendimiento sin co-solvente

Además del diagrama de múltiples respuestas el programa arroja los valores bajos, altos y óptimos tanto para la presión como para la temperatura, como se muestra en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Cuadro de optimización para presión y temperatura

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|-----------------|--------|--------|--------|
| Presión (MPa) | 1,25 | 1,50 | 1,50 |
| Temperatura (K) | 363,15 | 378,15 | 366,60 |

3.3 OBTENCIÓN DE BIODIESEL EN EL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN SIN EL USO DE CATALIZADOR CON CO-SOLVENTE

3.3.1 RENDIMIENTO DE BIODIESEL

La caracterización del biodiesel con el uso de acetona como co-solvente se realizó en el Laboratorio de análisis de petróleo a partir de los métodos indicados en la Tabla 2.3, los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Rendimiento de biodiesel de transesterificación con el uso de acetona como co-solvente (1,5 MPa y 363K)

| MUESTRA | CONCENTRACIÓN MOLAR METANOL:ACETONA | RENDIMIENTO (%) | RENDIMIENTO PROMEDIO (%) |
|---------|--|--------------------|--------------------------------|
| 1 | 1:1 | 90,81 | 90,80 |
| 3 | | 90,55 | |
| 4 | | 91,05 | |
| 5 | 1:1,5 | 95,69 | 95,95 |
| 6 | | 96,10 | |
| 7 | | 96,07 | |
| 8 | 1:2 | 92,32 | 91,56 |
| 9 | | 92,00 | |
| 10 | | 90,38 | |

Al analizar los datos del rendimiento de biodiesel, se puede observar que supera el 90 % en todos los ensayos. El rendimiento alcanza su valor máximo de

95,95 % a 1,5 de concentración de acetona, sin embargo al aumentar a 2 la concentración de acetona, el rendimiento disminuye, lo que indica que la cantidad de co-solvente debe ser la suficiente para alcanzar un rendimiento óptimo en la reacción, y un exceso del mismo disminuye la formación de ésteres lo se corrobora en el estudio realizado por Pardal (2012) (pp.241-243).

A continuación se representa la variación de rendimiento mediante el diagrama de medias en la Figura 3.12 obtenido por el programa estadístico STATGRAPHICS Centurion XVI.I.

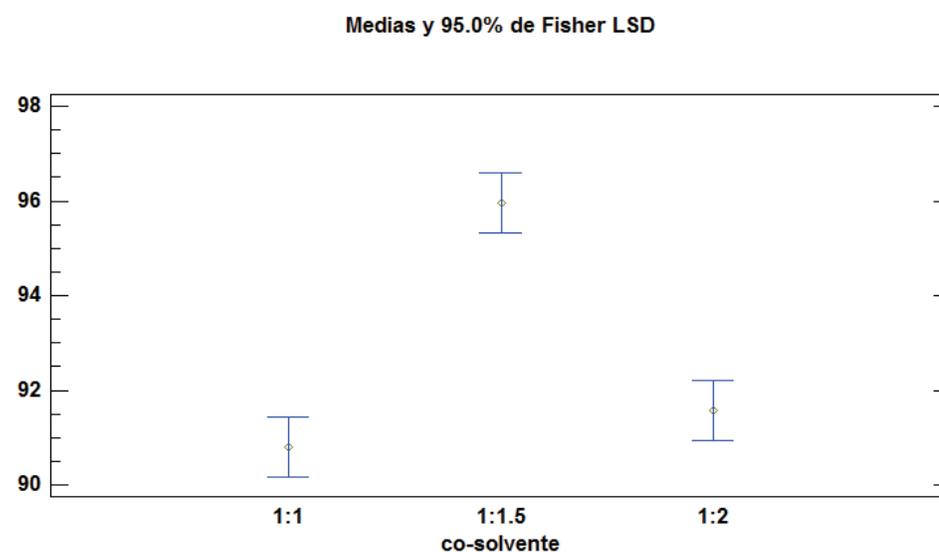


Figura 3.12. Diagrama de medias del rendimiento de la obtención de biodiesel con acetona.

En la figura anterior se puede observar que los rangos de variación de co-solvente en función del rendimiento para las concentraciones molares metanol: acetona de 1:1 y 1:2 se traslapan por lo tanto no son estadísticamente significativas, mientras que la concentración molar de 1:1,5 es significativamente distinta en relación de los otros resultados, obteniéndose el mejor rendimiento a estas condiciones.

En la transesterificación con co-solvente se alcanzó de 95,95 %, mejorando en un 4 % al rendimiento de 92,41 % obtenido en la reacción de transesterificación sin catalizador.

3.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL

A continuación se muestran los resultados de caracterización a diferentes concentraciones molares de acetona y a condiciones de presión y temperatura de 1,5 MPa y 363,15 K respectivamente.

Tabla 3.10. Caracterización de biodiesel obtenido con el uso de acetona a 1,5 MPa y 363,15 K

| PARÁMETROS | Diesel #2* | Biodiesel | Concentración metanol: acetona | | |
|---|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| | | | 1:1 | 1:1,5 | 1:2 |
| Densidad | | 0,860-0,900 g/cm ³ | 0,905 | 0,893 | 0,876 |
| Punto de inflamación | Mínimo 51 °C | 120 °C | 119,630 | 125,760 | 115,900 |
| Agua y sedimentos | Máximo 0,05 | Máximo 0,05 | 0,023 | 0,035 | 0,034 |
| Contenido de agua | Máximo 0,05 (%V/V) | Máximo 500 mg/kg | 479 | 481 | 475 |
| Viscosidad cinemática a 40°C | Mínimo: 2,5 Máximo: 5 | Mínimo 3,5 Máximo 5 | 5,702 | 4,417 | 5,155 |
| Cenizas sulfatadas | Máximo 0,01% (m/m) | Máximo 0,02 % (m/m) | 0,016 | 0,013 | 0,015 |
| Contenido de azufre | Máximo 0,7 | Máximo 10 mg/kg | 0,016 | 0,016 | 0,015 |
| Corrosión en lámina de cobre | Máximo No. 3 | Máximo 3 | 1 ^a | 1 ^a | 1 ^a |
| Número de cetano | Mínimo 45 | Mínimo 49 | 48,711 | 49,947 | 50,085 |
| Residuo carbonoso 10% | Máximo 0,15 | Máximo 0,05 (%) | 1,037 | 0,434 | 0,296 |
| Temperatura de destilación al 90% de recuperado | Máximo 360 °C | Máximo 360 °C | 386,940 | 408,870 | 415,520 |

Las propiedades del biodiesel obtenido que cumplen con la norma de biodiesel son: densidad, punto de inflamación, agua y sedimentos, contenido de agua, cenizas sulfatadas, contenido de azufre, corrosión en lámina de cobre, número de cetano y residuo carbonoso al 10 %. En la Figura 3.13 se observa la variación de la viscosidad con respecto a los límites mínimos y máximos correspondientes al biodiesel y diesel N° 2 respectivamente.

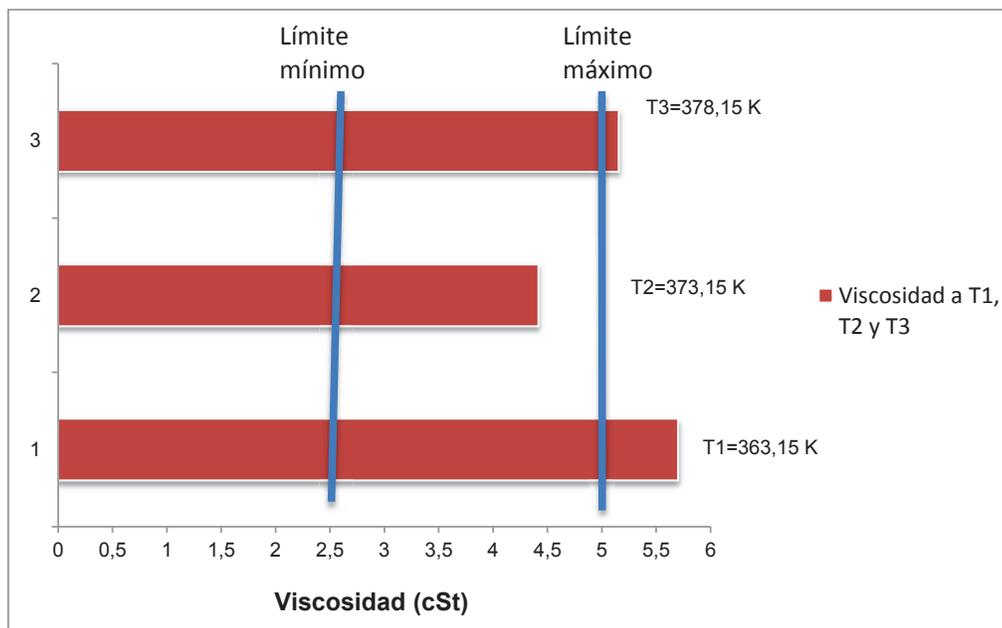


Figura 3.13. Comparación de la viscosidad obtenida a diferentes concentraciones de metanol/acetona con valores de viscosidad permitidos para biodiesel y diesel N° 2

Como se observa en la Tabla 3.10, la viscosidad disminuyó a un valor de 4,4176 cSt con una concentración molar de 1:1,5 (metanol/acetona), cumpliendo de esta manera con el valor límite para biodiesel y diesel N° 2. En el diagrama de medias de la Figura 3.14 se observa que la viscosidad obtenida a las tres diferentes concentraciones tiene diferencia significativa entre sí ya que no se traslapan entre ellas.

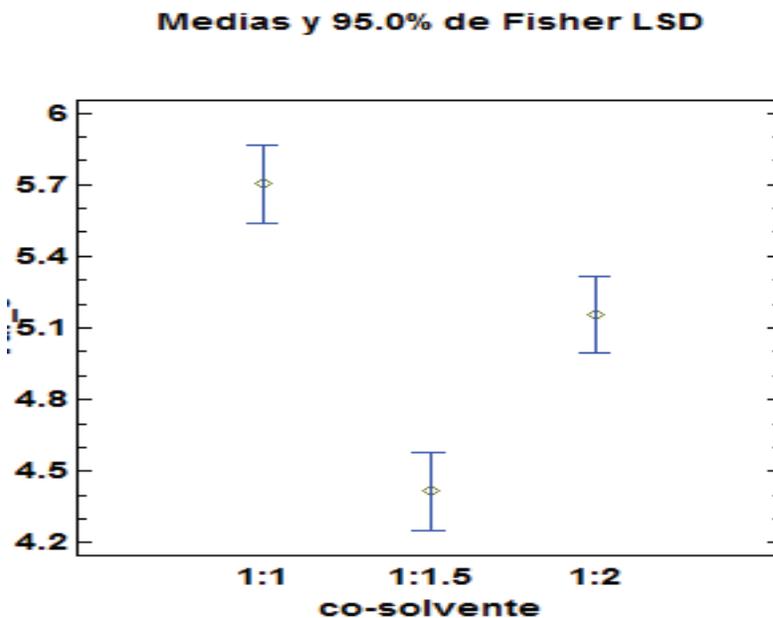


Figura 3.14. Gráfico de medias correspondiente a la concentración metanol/ acetona en función a la viscosidad

El número de cetano, cumple para las relaciones molares de 1:1,5 y 1:2 (metanol/ acetona) en comparación con el límite permitido para biodiesel, mientras que para diesel N° 2 el número de cetano está dentro del rango para todas las variaciones molares de co-solvente. Al relacionar con el incremento de la acetona en función del metanol, va aumentando el número de cetano mientras mayor es la cantidad de acetona, este fenómeno se puede observar en la Figura 3.15.

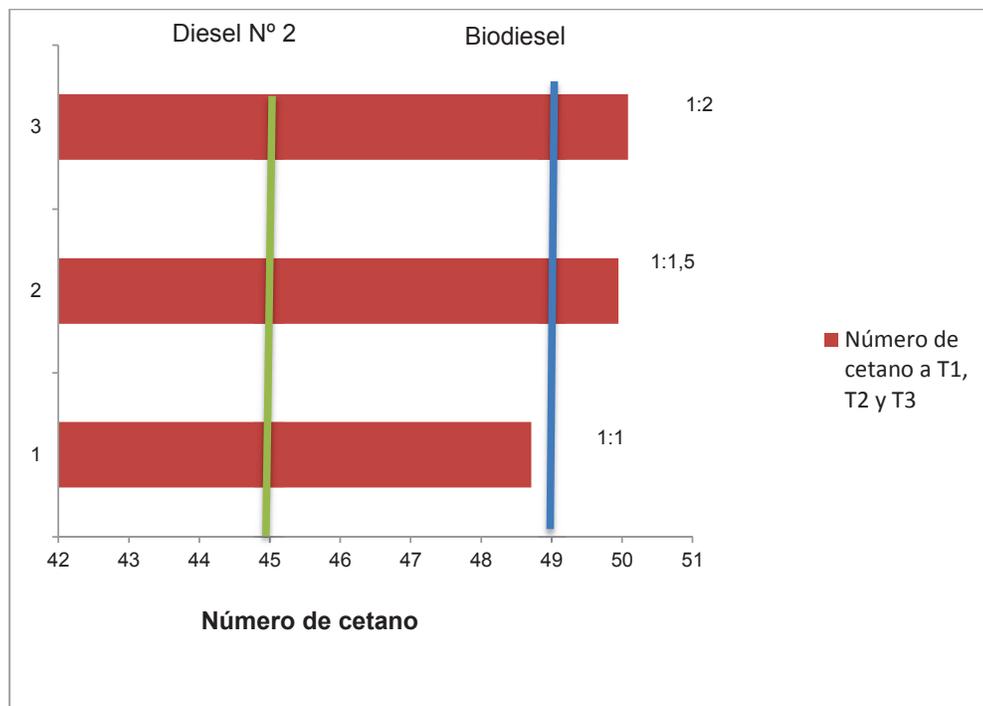


Figura 3.15. Comparación del número de cetano a diferentes concentraciones con respecto al número de cetano permitido para biodiesel y diesel Nº2.

A continuación se muestran en la Tabla 3.11 los resultados de la cromatografía de gases del biodiesel obtenido a 1,5 MPa, 363,15 K y concentración molar metanol: acetona 1:1,5, este análisis se realizó en el laboratorio de Análisis Instrumental.

Tabla 3.11. Resultados de la cromatografía de gases del biodiesel

| Componente | Porcentaje (% w/w) |
|--|--------------------|
| Éster metílico del Ác. palmítico | 1,40 |
| Éster metílico del Ác. palmitoleico | 0,66 |
| Éster metílico del Ác. margárico | 0,88 |
| Éster metílico del Ác. oleico | 17,20 |
| Éster metílico del Ác. linoleaidico | 0,73 |
| Éster metílico del Ác. araquídico | 6,53 |
| Éster metílico del Ác. gamma Linoleico | 32,72 |
| Éster metílico del Ác. pinolénico | 39,88 |

En la tabla anterior se observan los porcentajes de ésteres formados en el biodiesel, la mayor cantidad de ésteres formados son del ácido pinolénico correspondiente al aceite de piñón con un porcentaje de 40 %, seguido del éster metílico del ácido gamma linoleico con un 33 %. Estos resultados son mostrados mediante la gráfica porcentual de la Figura 3.16

Estos valores indican la correcta esterificación en la reacción. El análisis cromatográfico se encuentra en el ANEXO IV.

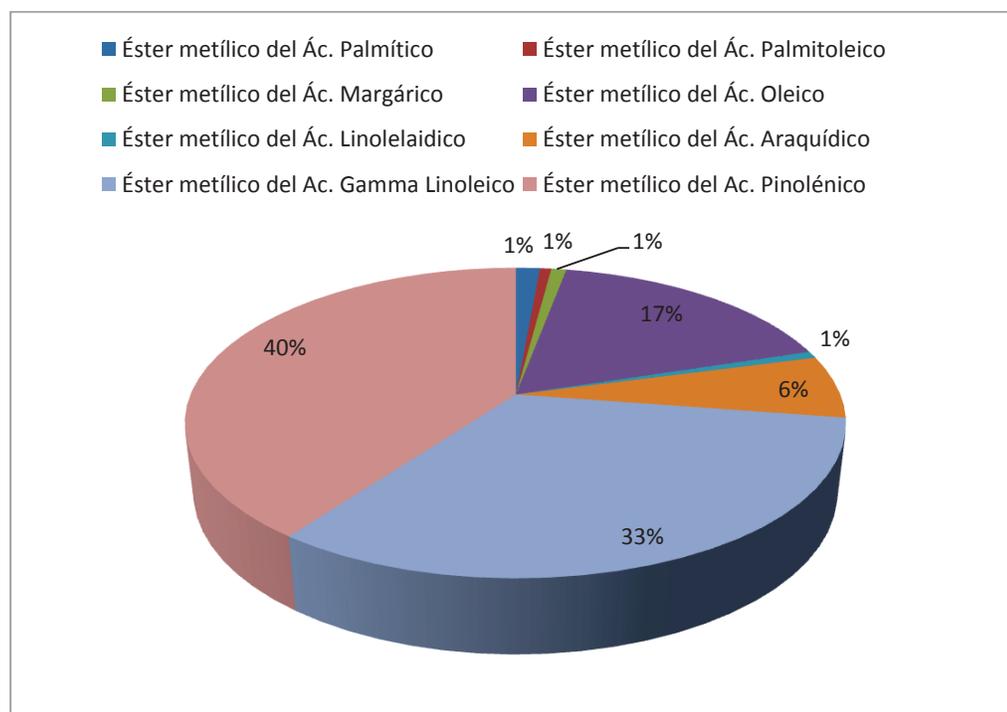


Figura 3.16. Porcentajes de ésteres metílicos formados en el biodiesel

3.4 COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO EN LA TRANSESTERIFICACIÓN SIN CATALIZADOR CON ACETONA Y TRANSESTERIFICACIÓN CATALÍTICA Y A DIFERENTES CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA

Para evaluar método desarrollado en el proyecto, se comparó el rendimiento obtenido de 95,95 %, con el rendimiento obtenido en el estudio realizado por Arias (2014), quien realizó transesterificación catalítica y no catalítica con las condiciones que se detallan en la tabla 3.12. Adicionalmente se compararon las propiedades del biodiesel obtenido con las propiedades del diesel N°2.

Tabla 3.12. Comparación de métodos de transesterificación a diferentes condiciones.

| MÉTODO DE TRANSESTERIFICACIÓN | CONDICIONES | RENDIMIENTO |
|-------------------------------|--|-------------|
| CATALÍTICA | Presión atmosférica Temperatura: 363 K Alcohol: metanol Catalizador: Hidróxido de sodio | 76,40 % |
| SUPERCRÍTICAS | Presión: 1,8 MPa Temperatura: 523 K Alcohol: etanol Sin catalizador | 90,00% |
| SUBCRÍTICAS | Presión: 1,5 MPa Temperatura: 363 K Alcohol: metanol Sin catalizador | 95,95% |

Al comparar los rendimientos obtenidos en los diferentes métodos, se observa que a condiciones subcríticas de presión y temperatura, se tiene el mayor

rendimiento de 95,95 %, que supera en un 19,55 % al rendimiento de transesterificación catalítica y en 5,95 % a la transesterificación a condiciones supercríticas. Por esta razón la transesterificación en condiciones subcríticas con acetona del presente proyecto es una alternativa atractiva, para el desarrollo de biocombustibles.

3.4.1 COMPARACIÓN DE PROPIEDADES DEL BIODIESEL OBTENIDO CON DIESEL N° 2

Finalmente se compararon las propiedades a las mejores condiciones de presión 1,5 MPa, de temperatura 363,15 K y a la relación molar metanol: acetona 1:1,5 con las propiedades del diesel N° 2 como se muestra en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Comparación de propiedades del diesel N°2 con las propiedades del biodiesel obtenido a las mejores condiciones de operación

| REQUISITOS | UNIDAD | MÍNIMO | MÁXIMO | BIODIESEL A CONDICIONES SUBCRÍTICAS CON ACETONA |
|-------------------------------------|--------------|--------|--------|---|
| Punto de inflamación | ° C | 51 | - | 185,760 |
| Agua y sedimento | % en volumen | - | 0,05 | 0,031 |
| Residuo carbonoso 10% | % en peso | - | 0,15 | 0,434 |
| Cenizas | % en peso | - | 0,01 | 0,010 |
| Temperatura de destilación del 90 % | ° C | - | 360 | 408,870 |
| Viscosidad cinemática al 37,8 °C | cSt | 2,5 | 6,0 | 5,092 |
| Azufre | % en peso | - | 0,7 | 0,002 |
| Corrosión en lámina de cobre | | - | N°3 | 1ª |
| Índice de cetano | | 45 | | 45,085 |

Todas las propiedades del biodiesel obtenido cumplen con las propiedades de la norma para diesel N° 2, a excepción de la temperatura de destilación al 90 % que sobrepasa el valor máximo, en 40 ° C, lo que se debió a las pérdidas de la muestra por fugas en el equipo

Por lo analizado anteriormente, el biodiesel obtenido puede usarse en un motor a diesel sin corroer y afectar al funcionamiento del mismo.

La generación de efluentes fue mínima, puesto que tanto el metanol como la acetona se pudieron recuperar por tener diferentes puntos de ebullición y además se eliminó la etapa del lavado.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. El rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de piñón, mejoró con el uso de acetona como co-solvente. Sin el uso de co-solvente se obtuvo un rendimiento de 92,96 % y con el uso de acetona incrementó a 95,95 %, dado que la acetona promueve la miscibilidad del alcohol en agua y la formación de ésteres.
2. La presión fue la variable física que más influyó en la calidad del biodiesel en la reacción de transesterificación, esto se pudo observar en el diagrama de Pareto obtenido estadísticamente en el cual se observó que la presión tiene una influencia positiva al aumentar de 1,25 a 1,5 MPa en el incremento del rendimiento de la reacción, mientras que la temperatura influye negativamente en el mismo al incrementar de 363,15 a 378,15 K..
3. A condiciones bajas de presión y alta temperatura la viscosidad que se obtuvo fue de alrededor de 28 (mm²/s) cSt, siendo este valor cercano a la viscosidad del aceite, lo que permite deducir que la reacción del aceite con el metanol no se dio completamente. Sin embargo con el uso de acetona la viscosidad disminuyó hasta un valor de 5,09 (mm²/s) cSt, mejorando la reacción e incrementando el rendimiento.
4. El índice de cetano tuvo un comportamiento similar al de la viscosidad debido a que mejoró con el uso de acetona, obteniéndose valores de 49 a 50 cumpliendo con lo establecido en la norma respectiva para diesel N°2. Por lo cual es un biocombustible apto para el uso en motores a diesel.
5. En el análisis de esterificación del biodiesel obtenido se tuvieron valores representativos del éster metílico del aceite de piñón (39,88%) y del éster

metílico del aceite linoleico (32,72%), lo que indica una correcta formación de ésteres.

6. La transesterificación a condiciones subcríticas realizadas en este proyecto presenta un valor de 95% de rendimiento siendo mayor a la transesterificación catalítica que presenta un 76,40 %, y acercándose al 99% de rendimiento que es obtenido a condiciones supercríticas lo cual hace de este método atractivo para la producción de biodiesel.
7. En este método se logró eliminar la etapa de lavado debido a la ausencia de catalizador, siendo una ventaja en el tiempo de producción ya que disminuye de 2 horas a 1 hora la purificación del biodiesel. Además el tiempo de reacción de transesterificación disminuyó de 2 a 48 horas de otros métodos a 60 minutos, ahorrando costos energéticos.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Se podría realizar el método de transesterificación utilizando otros co-solventes como tetrahidrofurano, éter dietílico y éter dimetílico para evaluar el rendimiento de la reacción.
2. Evaluar el método sin catalizador con otras materias primas no comestibles como aceite de ricino, algodón entre otros para comparar rendimientos.
3. Realizar pruebas con un reactor batch automatizado que posea control de presión y temperatura.
4. Diseñar la planta a nivel piloto y posteriormente a nivel industrial para evaluar costos de producción.
5. Realizar estudios de nuevos métodos que incrementen el rendimiento y mejore la calidad del biodiesel, como transesterificación empleando baño de ultrasonido o condiciones supercríticas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, (2016). *Resúmenes de Salud Pública acetona*. Recuperado de http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs21.html. (Junio, 2015)
2. Agudelo, J., Hernández, P. y Ríos, L. (2009). *Biodiesel: Producción, calidad y caracterización*. Recuperado de <http://www2.udea.edu.co/webmaster/editorial/fichaslibros/biodiesel.pdf>. (Enero, 2016)
3. Alfonsín, V; Barros, X. y Maceiras, R. (2015). *Obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina usado de la ENM*. Recuperado de <http://calderon.cud.uvigo.es/bitstream/11621/8/1/Memoria%20Barros%20Pi%C3%B1ero%20Definitiva.pdf>. (Enero, 2016)
4. American Society for Testing Material ASTM . (2008). *ASTM establece normas para biodiesel*. Recuperado de http://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson_spjf09.html. (Junio, 2015)
5. Anitescu, G., Deshpande, A., Rice, P. y Tavlarides, L. (2010). Supercritical biodiesel production and power cogeneration: technical and economic feasibilities. *Bioresource Technology*, 101 (6), 1 834-1 843. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.034
6. Arias, J. (2014). *Obtención y uso del aceite de piñón (Jatropha curcas) para elaboración de biodiesel*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico no publicado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
7. Arpel. (2007), *Manual de Biocombustibles*. Recuperado de https://books.google.com.ec/books?id=a2HH8c2IDUYC&pg=PA1&dq=transesterificacion&hl=es&sa=X&ei=W2RJVcT_IMy0ggSe8oK4Aw&ved

- =0CBwQ6 AEwAA#v =onpag e&q=transesterificacion&f=false.
(Abril, 2015)
8. Avilez, R., Chan, J., Galaz, R., Loyola, V. y Ucan, C. (2008). *Jatropha curcas una alternativa para la obtención de biodiesel sin afectar al sector alimentario*. Recuperado de http://www.smbb.com.mx/revista/Revista_2012_2/Loyola_Jatropa.pdf. (Enero, 2016)
 9. Banco Mundial. (2013). *Consumo de energía procedente de combustibles fósiles (% del total)*. Recuperado de <http://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.COMM.FO.ZS?end=2013&locations=EC&start=1971&view=chart>. (Noviembre, 2015)
 10. Barbosa A. y Mosquera J. (2009). *Producción de biodiesel mediante el uso de catalizadores heterogéneos una alternativa factible, Ciencias Exactas y Naturales*. Recuperado de <http://letravirtual.usbctg.edu.co/index.php/ingeniator/article/viewFile/134/122>. (Enero, 2015)
 11. Barriga, A. (2007). *Producción y uso de aceites vegetales y biodiesel en Ecuador*. Recuperado de <http://www.cdts.espol.edu.ec/documentos/biodiesel.pdf> (Agosto, 2016)
 12. Becerra, R. (2004). *Aceite de soya: su uso en la fabricación de aceites y grasas comestibles. VI Congreso Regional de Químicos Farmacéuticos Biólogos*. Asociación Americana de Soya, A.C. Recuperado de http://datateca.unad.edu.co/contenidos/232015/2013_232015/Modulo_232015/leccin_19_extraccin_de_aceites_de_semillas_por_solventes.html. (Diciembre, 2015)

13. Bindraban, P., Brandenburg, W., Corré, W. y Jongschaap, R. (2007). *Claims and Facts on Jatropha Curcas L.: Global Jatropha Curcas Evaluation, Breeding and Propagation Programme*. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/40104292_Claims_and_Facts_on_Jatropha_Curcas_L_Global_Jatropha_Curcas_Evaluation_Breeding_and_Propagation_Programme. (Febrero, 2016)
14. Bunyakiat, K., Ngamprasertsith, S., Sawangkeaw, R. y Teeravituud, S. (2011). Biofuel production from palm oil with supercritical alcohols: Effects of the alcohol to oil molar on the biofuel chemical composition and properties. *Bioresource Technology*, 102(22), 10 704-10 710. doi: 10.1016/j.biortech.2011.08.105
15. Calle, J., Castro, P. y Coello, J. (2016). *Opciones para la producción de biodiesel en el Perú*. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/267362665 OPCIONES_PARA_LA_PRODUCCION_DE_BIODIESEL_EN_EL_PERU. (Agosto, 2016)
16. Cao, W., Han, H. y Zhang, D. (2012), Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, 84(4), 347-351. doi:10.1016/j.fuel.2004.10.001
17. Cayón, D. y Pedraza, E. (2010). *Caracterización morfofisiológica de Jatropha curcas L. variedad Brasil cultivada en dos zonas de Colombia*. Recuperado de http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/acta_agronomica/article/view/13985/14932. (Noviembre, 2015).
18. Chamorro, E., Dagnino, P., Díaz, A., Herrero, E., Morales, W. y Sequeira, E. (2009). *Transesterificación de triglicéridos de*

- algodón catalizada por alcalisis*. Recuperado de <http://www.cricyt.edu.ar/asades/modulos/averma/trabajos/2009/2009-t006-a011.pdf>. (Enero, 2016)
19. Ciria, I. (2012). Propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel. *Wearcheck Ibérica*, 1(1), 1-20. Recuperado de <http://www.crowniron.com/userimages/Spanish%20Biodiesel%20Insert.pdf>. (Junio, 2015)
 20. Corazza, M., Dariva, Oliveira, V., Rovani, F., Silva, T. y Weschenfelder, S. (2007). Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(16), 5304-5309. doi: 10.1021/ie070310r
 21. Dávila, J., Martínez A.; Muñoz J., Ocaranza, E., Ramírez J. y Rojas M. (2014), *Jatropha curcas* L. oil hydroconversion over hydrodesulfurization catalysts for biofuel production. *Fuel*, 135(1), 380-386. doi: 10.1016/j.fuel.2014.07.006
 22. Dermibas, A. (2008). Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 923-927. doi: 10.1016/j.enconman.2008.12.023
 23. Dermibas, A. (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*. 50 (9), 2239-2249. doi: 10.1016/j.enconman.2009.05.010
 24. Dermibas, A. (2005). Biodiesel production from vegetable oils by supercritical methanol. *Scientific & Industrial Research*. 64 (11), 858-865. Recuperado de <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/5379/1/JSIR%2064%2811%29%20858-865.pdf>. (Febrero 2015)

25. Escalante, M., Hernández, P., Lizarde, N., Meléndez, L., Ortega M. y Reynoso, T. (2015). *Propiedades fisicoquímicas del aceite de semillas de Jatropha curcas de poblaciones silvestres en México*. Recuperado de http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1853-86652015000100009. (Noviembre, 2015)
26. Espinal, A. (2012). *Composición de la semilla y evaluación de la calidad del aceite y torta desgrasada de tres variedades de piñón (Jatropha curcas)*. Recuperado de <https://bdigital.zamorano.edu/handle/11036/1254>. (Enero, 2016)
27. Falasca, S y Ulberich A. (2008). *Las especies del género Jatropha para producir biodiesel en Argentina*. *Redesma*. Recuperado de <http://docplayer.es/14462748-Las-especies-del-genero-jatropha-para-producir-biodiesel-en-argentina.html> (Mayo, 2015)
28. FAO. (2015). *Elaboración y refinado de aceites comestibles*. Recuperado de <http://www.fao.org/docrep/v4700s/v4700s09.htm>. (Noviembre, 2015)
29. Fukuda, H., Kondo, A. y Noda, H. (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Bioscience and bioengineering*. 95 (5). 405-416.doi: [dx.doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7)
30. Franco, A., Ríos, L., y Zuleta, E. (2009). *Producción de biodiesel de aceite de palma con catalizadores básicos heterogéneos comparados con los homogéneos convencionales*. Recuperado de <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/energetica/article/view/24085>. (Enero, 2015)

31. Galarraga, Y. (2015). *Diseño de una prensa de tornillo tipo expeller para la extracción de aceite vegetal virgen de la semilla de maíz, para uso comestible*. Recuperado de <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/6056/621815G146.pdf;jsessionid=D02B42E6AE8551B4441EDCED07A4EF2E?sequence=1>. (Noviembre, 2015)
32. Goncalves, N., Kakida, J., Pacheco, D., Saturnino, H. y Tominaga, N. (2005). Cultivo de Piñón manso (*Jatropha curcas*). Producción de oleaginosas para biodiesel. *Informe agropecuario*. 26(1). Belo Horizonte, Brasil.
33. Torres, Greenpeace. (2007). *Oportunidades y riesgos*. Recuperado de <http://www.greenpeace.org/argentina/Global/argentina/report/2007/10/bioenerg-a-oportunidades-y-ri-2.pdf>. (Agosto, 2016)
34. Guan, G., Kusakabe, K., Moriyama, K y Sakurai, N. (2008). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel*, 88(1), 81-86, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.021>
35. Guo, Y. y Leung D. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel processing technology*. 87 (10), 883-890. doi: [org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003](http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003)
36. Gutiérrez N. y Ruiz, J. (2015). *Transesterificación de ácidos grasos asistida por irradiación ultrasónica para la obtención de biodiesel*. Recuperado de <http://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/320>. (Noviembre, 2015)
37. Herrera, J y Vélez, J. (2008). *Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de frituras para la obtención de un combustible*. Recuperado de <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/>

handle/11059/1059/6626H565.pdf;jsessionid=CDDBD9363906CB
A334CC2FA0452A5DB3?sequence=1(Enero , 2016)

38. Holguín, A. (1981). Laboratorio de Petróleos: Guía de laboratorio parte II. Quito, Ecuador: Departamento de Ingeniería y Tecnología, Escuela Politécnica Nacional.
39. Huertas, K. y Sánchez, I. (2012). *Obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite de Ricinus communis. (Higuerilla) modificadas genéticamente y cultivadas en el eje cafetero.* (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Químico Industrial no publicado). Universidad Tecnológica de Pereira, Risaralda, Colombia
40. INIAP. (2013). Instituto nacional de investigaciones agropecuarias. Recuperado de <http://www.agricultura.gob.ec/el-pinon-crece-en-zonas-secas-y-su-aceite-se-utiliza-para-biocombustibles-y-para-elaborar-jabones-caseros/>. (Febrero, 2015)
41. Instituto Ecuatoriano de Normalización INEN 2482. (2009). *Biodiesel Requisitos.* Recuperado de <https://law.resource.org/pub/ec/ibr/ec.nte.2482.2009.pdf> . (Febrero, 2015)
42. Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables. (2013). *Estudio de Alternativas para Aprovechamiento Energético de Biomasa Residual del Proyecto "Piñón para Galápagos".* Recuperado de <http://www.iner.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2015/03/K-013-Pi%C3%B1on1.pdf> (Noviembre, 2016)
43. Kiwjaroun, C., Tubtimdee, C. y Piumsomboon, P. (2009). LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical

- methanol methods. *Cleaner Production*, 17(2), 143-153. doi: 10.1016/j.jclepro.2008.03.011
44. KMEC. (2016). *Planta de extracción por solventes*. Recuperado de <http://www.plantasaceiteras.com/planta-de-extraccion-por-solventes/>. (Noviembre, 2015)
45. Komintarachat, C., Ngaprasertsith, S. y Sawangkeaw, R. (2015). Continuous production of palm biofuel under supercritical ethyl acetate. *Energy Conversion and Management*, 93(15), 332-338. doi: 10.1016/j.enconman.2015.01.041
46. Kuan, J. (2009). *La crisis alimentaria: retos y oportunidades en los Andes*. Recuperado de https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=GwJG5se66F4C&oi=fnd&pg=PR10&dq=la+crisis+alimentaria+++retos+y+oportunidades+en+los+Andes&ots=NtBb_9Ab7R&sig=RF2La45zOcy51JZKChFITZMxvKE#v=onepage&q=la%20crisis%20alimentaria%20%20%20retos%20y%20oportunidades%20en%20los%20Andes&f=false. (Mayo, 2015)
47. Kuramochi, H., Maeda, K., Nakamura, K., Osako, M. y Sakai, S. (2008). Superfast Transesterification of triolein using dimethyl ether and a method for high- yield transesterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47(24), 10 076-10 079. doi: 10.1021/ie800513j
48. Larrayoz, M. (2012). *Utilización del CO₂ como co-solvente para la producción de biodiesel con gases densos*. Recuperado de <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/16343>. (Mayo, 2016)
49. Leiva, M. y Rodriguez, N. (2016). *El diesel*. Recuperado de <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>. (Enero, 2016)

50. Leung, D., Leung, M. y Xuan, W. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied energy*, 87(4), 1083-1095. doi: 10.1016 /j.apenergy. 2009.10.006
51. Li, Y., Li, X., Qiu, F., Sun, P. y Yang, D. (2012). Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct. *Food and Bioproducts Processing*, 90 (2), 135-140. doi:10.1016/j.fbp.2011.02.004
52. Liu, X., Huayang, H., Shenlin, Z., Xianglan, P. y Yujun, W. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87(2), 216-221. doi: 10.1016/j.fuel.2007.04.013
53. Lombeida, N. (2015). Diseño de un reactor tipo batch para la obtención de biodiesel a partir de aceite de ricino (*Ricinus communis*). (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico no publicado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
54. Mora, M. (2013). *Evaluación de la pirolisis térmica de aceite vegetal de desecho en un reactor batch*. Recuperado de [http:// bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/6745](http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/6745). (Julio, 2016)
55. Pardal, A. (2012). *Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: Nuevos métodos de síntesis*. Recuperado de <http://dehesa.unex.es/handle/10662/326> (Diciembre, 2015)
56. PETROECUADOR. (2014). *Informe de gestión 2014*. Recuperado de https://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjqlZeToJTOAhVI1B4KHfujAwlQFggaMAA&url=http%3A%2F%2Fpeppintranet.eppetroecuador.ec%2Ffidc%2Fgroups%2Fpublic%2Fdocuments%2Fpeh_docsu

sogeneral%2Fep003220.pdf&usg=AFQjCNHR7ue4s_j-GjQC2a-jv0Kh6Uc5Wg&bvm=bv.128153897,d.dmo. (Julio, 2016)

57. Piquin, E. (2007). *El piñón (nombre común de Jatropha), una alternativa para producir biodiesel*. Recuperado de <http://www.biodieselpain.com/2007/06/05/el-pinon-nombre-comun-de-jatrofa-una-alternativa-para-producir-biodiesel/>. (Febrero, 2016)

58. Prasad, R. y Srivastava, A. (1999). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and sustainable energy reviews*, 1(4), 111-133. Recuperado de [http://kotisivu.dnainternet.net/vire6/pdf-tiedostot/Triglyserides %20based %20diesel %20fuels.pdf](http://kotisivu.dnainternet.net/vire6/pdf-tiedostot/Triglyserides%20based%20diesel%20fuels.pdf). (Mayo, 2015)

59. PROECUADOR (2013). *Biocombustibles*. Recuperado de https://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjYnpLO2KnOAhUCFR4KH4KCbcQFggaMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.proecuador.gob.ec%2Fwp-content%2Fuploads%2F2015%2F06%2FPerfiles-de-Inversiones-Promocion-de-Inversiones%2FPerfiles-de-Inversion%2FBiocombustibles.pdf&usg=AFQjCNEuZuuHShB4fS8o2TJijUigj_ekzA. (Junio, 2016)

60. Robalino, C. (2009). *Elaboración de un manual de operación de un reactor experimental de transesterificación para la obtención de biodiesel proveniente de aceite vegetal*. Recuperado de <https://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/7976>. (Mayo, 2016)

61. Scragg, A. (2009). *Biofuels production, application and development*. Recuperado de <https://books.google.com.ec/books?id=e2OLEkGWg3EC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>. (Abril, 2015)

62. SENA. (2012). *Introducción a la industria de los aceites esenciales de plantas medicinales aromáticas*. Recuperado de http://repositorio.sena.edu.co/sitios/introduccion_industria_aceites_esenciales_plantas_medicinales_aromaticas/# (Enero, 2016)
63. SENPLADES. (2012). *Folleto informativo*. Recuperado de: http://www.planificacion.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/01/matriz_productiva_WEBtodo.pdf. (Enero, 2015)
64. Thuneke, R. (2007). *Pre-standard DIN V 51605 for rapeseed oil fuel*. Recuperado de <https://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjhhuTD3JHOAhWHmR4KHeZOCckQFgg8MAM&url=http%3A%2F%2Fwww.solar-facts-andadvice.com%2Fsupportfiles%2Frapeseedoildinv51605.pdf&usq=AFQjCNHI53RsubbOreggnLMdDVkJYUVQ&bvm=bv.127984354,d.dmo>. (Mayo, 2015)
65. TPA. (2016). Propuesta de implementación de la producción de biodiesel en Ecuador, (Informe de estudio técnico de comercialización no publicado). Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca, Quito, Ecuador.
66. Toinga, L. (2016). *Diseño de una planta piloto para la obtención de biodiesel mediante catálisis heterogénea*. Recuperado de <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/14623>. (Julio, 2016)
67. Torres, A. (2012). *Incidencias del uso de etanol como biocombustibles en Colombia sobre el mercado de los derivados de la caña de azúcar: Una aproximación con dinámica de sistemas*. Recuperado de <http://www.bdigital.unal.edu.co/36673/1/43630781.2014.pdf> (Junio, 2016)

68. UNAD, 2005. *Extracción mecánica del aceite de semillas oleaginosas*. Recuperado de http://datateca.unad.edu.co/contenidos/232015/2013_232015/Modulo_232015/leccin_18_extraccin_mecnica_del_aceite_de_semillas_oleaginosas.html. (Enero, 2016)

69. Vivaz, A. (2010). *Estudio y obtención de biodiesel a partir de residuos grasos de origen bovino*. Recuperado de <http://recursosbiblioteca.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/2038/6626V856.pdf;jsessionid=CE00B64FF6E628CF476FD7E144E5025D?sequence=1>. (Julio, 2016)

70. Wang, A., Xiao, M., Xiu, Z. y Yin, J. (2008). Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 49(12), 3512-3516. doi:10.1016/j.enconman.2008.08.008

ANEXOS

ANEXO I.

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE ACEITE

HUMEDAD Y MATERIAS VOLÁTILES EN ACEITES Y GRASAS **AOAC 926.12**

DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

La cantidad de agua en una grasa o aceite es una propiedad de gran importancia, por lo que el secado y la preparación de la muestra son los puntos clave para su determinación. El resultado es representado como porcentaje.

DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ EN GRASAS Y ACEITES COMESTIBLES **INEN 38**

La acidez representa el porcentaje de ácidos libres en un aceite o grasa, la determinación se realiza mediante titulación donde generalmente se utiliza fenolftaleína como indicador.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE PERÓXIDO

El índice de peróxido al igual que el índice de acidez se lo determina mediante titulación pero en este caso el reactivo indicador que se utiliza es el tiosulfato de sodio.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE YODO (WIJS)

El índice de yodo se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$m = \frac{26}{i} \quad [A.1.3]$$

Siendo:

m = masa de muestra para la determinación, en g.

i = índice de yodo que se espera encontrar, en cg/g.

El método utiliza una solución Wijs, tetracloruro de carbono, solución de yoduro de potasio, además se realiza una titulación utilizando como indicador tiosulfato de sodio.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN

El método se debe realizar en un refractómetro calibrando correctamente, además la limpieza y la claridad de lectura de los resultados es un factor determinante

ANEXO II.

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD Y EJEMPLO DE CÁLCULOS ASTM D 1298

Corregir el grado API y calcular la densidad del biocombustible a 15 ° C mediante la ecuación A.II.1.

$$\delta_{sust} = \left(\frac{141,5}{131,5 + ^\circ API} \right) \times \delta_{ref} \quad [A.II.1]$$

Donde:

δ_{sust} = Densidad de la muestra, en g/cm^3 .

$^\circ API$ = Densidad API de la muestra, en $^\circ API$.

δ_{ref} = Densidad del agua, en g/cm^3 .

Ejemplo de cálculo:

P= 220 psi

T= 90 °C

$^\circ API$ = 28,7

$$\delta_{sust} = \left(\frac{141,5}{131,5 + 28,7 ^\circ API} \right) \times 1 \frac{g}{cm^3}$$

$$\delta_{sust} = 0,8832 \frac{g}{cm^3}$$

DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE INFLAMACIÓN INEN 1047

El punto de inflamación obtenido por experimentación se lo corrige mediante la ecuación A.II.2.

$$PIc = PI + 0,03 \times (760 - p) \quad [A.II.2]$$

Dónde:

PIc= Punto de inflamación corregido, en °C.

PI= Punto de inflamación observado, en °C

P= Presión atmosférica en Quito, en mm Hg.

Ejemplo de cálculo:

P= 220 psi

T= 90 °C

$$PIc = 61 + 0,03 \times (760 - 540)$$

$$PIc = 67,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

CONTENIDO DE AGUA

ASTM D 95

El contenido de agua se determinó de acuerdo a la norma ASTM D 95 puesto que la cantidad de agua presente en un biocombustible puede ocasionar corrosión y daños en los equipos.

DETERMINACIÓN DE AGUA Y SEDIMENTOS

ASTM D 1796

El contenido de agua y sedimentos se determinó de acuerdo a la norma ASTM D 1796 para determinar si se tiene sedimentos que pueden ocasionar corrosión o problemas en el motor.

DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 40 ° C

INEN 810

Para la determinación de la viscosidad se deberá seleccionar adecuadamente un viscosímetro del cual se obtendrá una constante; se colocara la muestra y se medirá el tiempo en que tarda en pasar la muestra a través del viscosímetro.

$$\text{Viscosidad} = K \times t \quad [\text{A.II.3}]$$

Dónde:

K= Constante del viscosímetro.

t= Tiempo, en s.

Ejemplo de cálculo

Muestra 4 (Sin co-solvente)

P= 220 psi

T= 90 °C

t= 22,7 s

Viscosímetro N° 75

Constante= 0,0084 cSt/s

$$\text{Viscosidad} = 0,0084 \frac{\text{cSt}}{\text{s}} \times 527,9 \text{ s}$$

$$\text{Viscosidad} = 4,43436 \text{ cSt}$$

DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE CENIZAS

INEN 1492

Calcular el contenido de cenizas como un porcentaje de la muestra original, empleando la siguiente ecuación:

$$C = \frac{M_1}{M} \times 100 \quad [\text{A.II.4}]$$

Dónde:

C= contenido de cenizas, en porcentaje.

M₁= peso de la ceniza obtenida, en gramos.

M= peso de la muestra original, en gramos.

Ejemplo de cálculo

$$C = \frac{4,4078-4,4057}{4,4057} \times 100=0,0004$$

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE INEN 1490

Para determinar el contenido de azufre se lo realizó en un equipo infrarrojo teniendo mucho cuidado de no contaminar la muestra ni el equipo.

DETERMINACIÓN DE LA CORROSIÓN EN LÁMINA DE COBRE INEN 927

Se debe limpiarla superficie de la lámina de cobre para evitar impurezas y alteraciones en los resultados. Una vez que esté limpia, se debe proceder a sumergir en el biodiesel obtenido durante aproximadamente 1 hora. Comparar con la norma.

DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DESTILACIÓN AL 90% DE RECUPERADO INEN 926

Se toma datos de temperatura en función del volumen de biodiesel destilado como se muestra a continuación:

Ejemplo de cálculo

Tabla AII.1. Variación de la temperatura y volumen

| T (°C) | V(mL) |
|--------|-------|
| 80 | 0 |
| 100 | 5 |
| 213 | 10 |
| 245 | 20 |
| 296 | 30 |
| 298 | 40 |
| 302 | 50 |
| 302 | 60 |
| 303 | 70 |
| 310 | 80 |

Para proceder al análisis se realizó una regresión lineal con los datos de la Tabla AII.1 para poder obtener un valor estimado para la Temperatura correspondiente a 90 mL. Se obtuvo la ecuación A II.5.

$$T = 2,5585(V) + 151,52 \quad [\text{AII.5}]$$

$$T = 2,5585(90) + 151,52$$

$$T = 381,78 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Posteriormente se corrige la temperatura con la ecuación A II.6

$$\Delta T = 0,00012 \times (760 - P) \times (273 + T) \quad [\text{A II.6}]$$

$$\Delta T = 0,00012 \times (760 - 540) \times (273 + 381,78)$$

$$\Delta T = 17,28 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_c = \Delta T + T \quad [\text{A II.7}]$$

$$T_c = 17,28 + 381,78$$

$$T_c = 399,06 \text{ } ^\circ\text{C}$$

DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE CETANO

INEN 1495

Para la determinación del número de cetano se utilizan los valores obtenidos en la temperatura de destilación al 90%, para todos los ensayos.

El número de cetano es calculado mediante la siguiente ecuación:

$$I_{cc} = 454,74 + 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554 B + 97,803 (\log B)$$

[AII.8]

I_{cc}= índice de cetano calculado

B = temperatura en ° C, del 50 % a 760 mm Hg

D = densidad a 15 ° C

Ejemplo de cálculo

Densidad: 0,8893 g/cm³

Temperatura al 90%= 430,97 ° C

$$I_{cc} = 454,74 + 1641,416 (0,8893) + 774,74(0,8893)^2 - 0,554 B + 97,803 (\log (430,97))$$

$$I_{cc} = 46,15$$

DETERMINACIÓN DEL RESIDUO CARBONOSO 10 %

INEN 1491

Para residuos menores del 5% pero mayores del 0,05% se procede a realizar el siguiente proceso.

Pesar el crisol, posteriormente poner la muestra y pesar nuevamente. Colocar la muestra y el crisol sobre un trípode.

Poner la muestra a llama alta y fuerte y tapar dejando un pequeño espacio para liberar gases.

El proceso dura aproximadamente una hora o hasta que la combustión de vapores haya terminado. Retirar del mechero el crisol y dejar que se enfríe.

Una vez enfriado el crisol, retirarlo y colocarlo dentro de un desecador.

ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS PRESENTES EN MANTECAS Y ACEITES COMESTIBLES MEDIANTE CROMATOGRFÍA

Coloque 2 gotas de la muestra en un tubo de ensayo pirex con tapa de rosca cuidando que no rocen las paredes (coloque teflón para un buen selle) añada 1 mL de KOH en metanol 0,5 M, tape el tubo y caliente en baño maría (debe estar a ebullición)

Luego se añade al tubo de ensayo 0,4 mL de HCl/MeOH 1:4 y caliente la mezcla a ebullición en el baño maría equipado con su tapa, por 25 minutos.

Enfríe el tubo y añada 2 mL de agua destilada, luego proceda a la extracción por dos veces empleando 3mL de éter de petróleo en cada ocasión. Para la extracción con los primeros 3 mL, tape el tubo, agite fuertemente y deje en reposo hasta que las dos fases se separen, luego, extraiga la capa orgánica mediante una jeringa Pasteur.

El extracto se coloca en un vaso de precipitación pequeño. Proceda a la segunda extracción de igual manera. En el extracto etéreo coloque un poco de sulfato de sodio anhidro para evitar la presencia de agua residual.

Coloque el extracto en un tubo de ensayo limpio y seco. Proceda a concentrar la solución a temperatura ambiente, hasta obtener aproximadamente 2 mL. La muestra está lista para inyectar a Cromatógrafo.

ANEXO III.
CARACTERIZACIÓN DE ACEITE DE PIÑÓN CON TIEMPO DE
ALMACENAMIENTO 6 MESES

Tabla AIII.2. Resultados de caracterización de aceite de piñón
(Tiempo de almacenamiento > 6 meses)

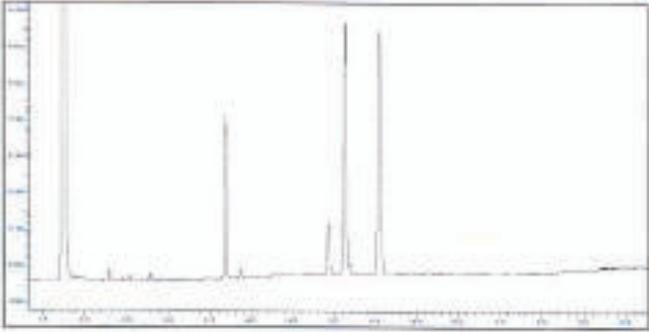
| MUESTRA | ANALITOS | UNIDADES | Min*. | Máx* . | RESULTADOS | MÉTODO |
|--------------------|---|--|-------|-----------|------------|----------------|
| Aceite de piñón | Humedad | % (g/100g) | - | - | 0,090 | AOAC 926,12 |
| | Índice de acidez (% Ácidos grasos libres- ácido oleico) | mg KOH/ gramos aceite | | 2,0 | 11 | INEN 38 |
| | Índice de peróxido | meq.O2/ kg. Aceite | - | - | 18 | AOAC 965,33 |
| | Índice de yodo (WIJS) | cgl/g | 95 | 125 | 104 | AOAC 920,159 |
| | Índice de refracción | | | | 1,471 | AOAC 921,08 |
| | Índice de saponificación | mg KOH requeridos para saponificar/ lg grasa | | | 190 | AOAC 920,60 |
| | Densidad relativa 25/25 ° C | | | | 0,916 | INEN 35 |

ANEXO IV.
RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES PARA
BIODIESEL



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

REPORTE DE ANÁLISIS LAI-45-16
 OT. 4846

| PARAMETROS DE LA MUESTRA | | | |
|---|--|------------------------------|-------------------|
| CLIENTE | Elizabeth Casado | | |
| MUESTRA | Biodiesel | | |
| FECHA RECEPCIÓN | 16-09-2016 | FECHA DE ENTREGA DEL INFORME | 21-09-2016 |
| El laboratorio no se responsabiliza por la toma ni almacenamiento de la muestra antes de llegar a las instalaciones de la Institución. | | | |
| CONDICIONES DE TRABAJO | | | |
| Temperatura (°C) | 20 | Norma de referencia | NTE INEN-ISO 5508 |
| RESULTADOS | | | |
| Componente | Porcentaje (m/m) | | |
| Ester metílico del Ac. Palmítico | 1.40 | | |
| Ester metílico del Ac. Palmítico | 0.66 | | |
| Ester metílico del Ac. Mirístico | 0.88 | | |
| Ester metílico del Ac. Oléico | 17.20 | | |
| Ester metílico del Ac. Linoleico | 0.75 | | |
| Ester metílico del Ac. Araquídico | 0.55 | | |
| Ester metílico del Ac. Gamma Linoleico | 32.72 | | |
| Ester metílico del Ac. Pínicico | 30.88 | | |
| CROMATOGRAMA | | | |
|  | | | |
|  Ing. Lucia Montenegro Jefa de Laboratorio de Análisis Instrumental |  Ing. Gabriela Pérez Especialista en técnicas de Análisis Químico | | |

