

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR HIBRIDO TIPO BATCH
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES: BIODIÉSEL Y
BIOETANOL COMO CASO DE ESTUDIO**

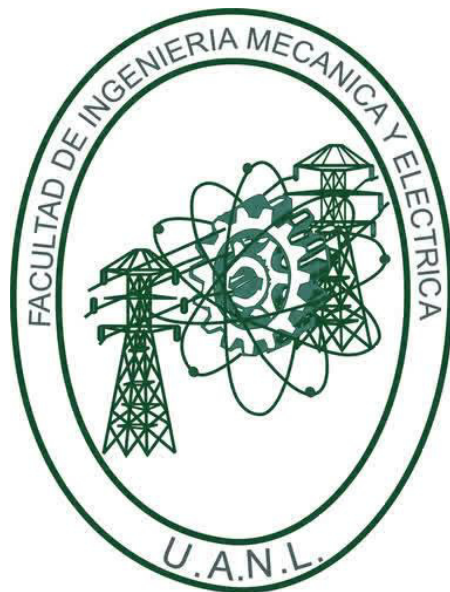
POR

JUAN CARLOS SOLÍS ULLOA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN
EN ENERGÍAS TÉRMICA Y RENOVABLE**

DICIEMBRE, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR HIBRIDO TIPO BATCH
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES: BIODIÉSEL Y
BIOETANOL COMO CASO DE ESTUDIO**

POR

JUAN CARLOS SOLÍS ULLOA

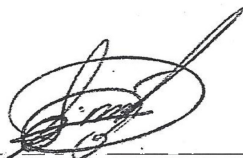
**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN
EN ENERGÍAS TÉRMICA Y RENOVABLE**

DICIEMBRE, 2017

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis «**DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN REACTOR HIBRIDO TIPO BATCH PARA LA PRODUCCION DE BIOCOMBUSTIBLES: BIODIESEL Y BIOETANOL COMO CASO DE ESTUDIO**», realizada por el alumno Juan Carlos Solís Ulloa, con número de matrícula 1831362, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Energías Térmica y Renovable.

El Comité de Tesis



Dr. Simón Martínez Martínez

Director



M.C. Jaime Hernández Velázquez

Revisor



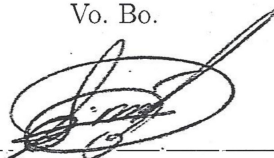
Dr. Oscar Alejandro de la Garza de León

Revisor

Azael Jesús Cortes Capetillo

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, diciembre de 2017

A Dios.

*Por haberme permitido
llegar hasta este punto y
haberme dado salud para
lograr mis objetivos,
además de su infinita
bondad y amor.*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, mi madre María del Carmen Ulloa Canizales, a mi padre Inocente Solís Del Solar, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor y por todo el esfuerzo que han realizado hacia mi persona sacrificando muchas cosas con tal de hacerme una persona de bien.

A mis hermanos, David, Ivan y Genaro Daniel Solís Ulloa por todos los buenos y malos momentos que hemos compartido juntos, y por siempre apoyarme en todo sin pedir nada a cambio.

A mi compañera siempre fiel, Betsabe Ortega Vicente, gracias por todo el apoyo, comprensión y motivación durante todo este tiempo de carencia y en ocasiones estrés, quiero que sepas que este logro también es tuyo sin ti y la pequeña Zoe no hubiese sido posible

A mis asesores: el Dr. Simón Martínez Martínez por haberme apoyado desde el primer día que llegue aquí, y por ser de las personas que confió en mí y ser parte fundamental para que yo iniciara esta aventura a pesar de todos los miedos y desafíos que existían al principio.

Al Dr. Jaime Armendáriz Velázquez por todos sus consejos, enseñanzas tanto fuera como dentro del aula de clases, tiempo dedicado y por ser un guía constante durante este tiempo para sacar este trabajo a flote.

A mis compañeros de generación, Víctor Eduardo Sanchez Leal, Alfredo Misael Zuñiga, Luis Fernando Rua Mojica, Luis Armando Garcia, Jose Antonio Flores Téllez, Guillermo Flores Ruva, Eduardo Azarel Quintanar Alvarado, Evaristo Gómez y Diana Xiomara Moreno por todos los momentos y experiencias que compartimos juntos.

A todos mis compañeros de maestría, en especial a Yonathan Heredia, Alex Nibardo de Lucio López, y Flor de Lis Larami Corral Gómez, por ser parte fundamental en la etapa final de esta tesis para que saliera en buena medida.

A todos los profesores que fueron parte fundamental en mi formación y compartieron gran parte de sus conocimientos conmigo, sobre todo el Dr. Simón Martínez Martínez por todo su apoyo para así conseguir que este proyecto se pudiera lograr, al Dr. Jaime Armendáriz Velázquez por todos sus conocimientos inculcados sobre el área de los biocombustibles que ha sido parte fundamental en mi formación al Dr. Fausto Alejandro Sánchez Cruz por dejarme formar parte de este grupo de trabajo y por el consejo que al inicio de posgrado me compartió diciéndome que “en un profesional siempre hay que tener la ambición de superarse”, al Dr. Arturo Morales Fuentes, Dr. Santos Méndez Díaz, Dr. Oscar Alejandro De la Garza de León, al M.C. Miguel García Yera por sus enseñanzas en el aula de clases y al resto del comité de tesis.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, especialmente al Grupo de Energías Térmica y Renovable (GETR) por abrirme sus puertas y haberme dado la oportunidad de trabajar en el desarrollo de este trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado la beca para realizar este proyecto mediante el No. de Apoyo 705218.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|--------------|
| Nomenclatura | xxvii |
| Resumen | xxix |
| abstract | xxxI |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Motivación | 3 |
| 1.1.1. Situación energética mundial. | 4 |
| 1.1.2. Situación energética nacional. | 5 |
| 1.2. Estudio del estado del arte. | 11 |
| 1.3. Hipótesis. | 16 |
| 1.4. Objetivos. | 16 |
| 1.4.1. Objetivo General. | 16 |
| 1.4.2. Objetivos específicos. | 16 |
| 1.5. Metodología. | 17 |

| | |
|--|-----------|
| 2. Marco Teórico | 19 |
| 2.1. Biodiésel | 21 |
| 2.2. Transesterificación. | 26 |
| 2.2.1. Mecanismos de la reacción de transesterificación. | 27 |
| 2.3. Bioetanol. | 29 |
| 2.3.1. Fermentación | 31 |
| 2.4. Reactores químicos. | 36 |
| 2.4.1. Reactor CSTR. | 37 |
| 2.4.2. Reactor Batch. | 38 |
| 2.4.3. Reactor tubular. | 39 |
| 3. Diseño de la planta de producción de biocombustibles | 41 |
| 3.1. Ecuaciones de diseño de un reactor batch. | 46 |
| 3.1.1. Velocidad de Reacción. | 46 |
| 3.1.2. Ecuación general de balance de moles. | 47 |
| 3.1.3. Conversión X | 51 |
| 3.1.4. Orden y Velocidad de la reacción. | 53 |
| 3.2. Reactor. | 56 |
| 3.2.1. Cálculo del espesor del reactor. | 57 |
| 3.2.2. Presión de operación. | 58 |
| 3.3. Cálculo del fondo torriesférico. | 60 |

| | |
|---|------------|
| 3.4. Decantador | 62 |
| 3.5. Agitadores. | 63 |
| 3.5.1. Diseño del agitador. | 67 |
| 3.6. Motor. | 72 |
| 3.6.1. Selección y cálculo de la potencia del motor. | 72 |
| 3.7. Resistencias. | 78 |
| 3.7.1. Cálculo y selección de la resistencias. | 78 |
| 3.8. Tuberías y sistema de válvulas. | 80 |
| | |
| 4. Construcción y pruebas de funcionamiento. | 85 |
| 4.1. Diseño de experimentos y Simulación de procesos. | 87 |
| 4.2. Resultados del diseño experimental. | 87 |
| 4.3. Simulación del proceso de transesterificación en <i>ASPEN PLUS</i> | 91 |
| 4.3.1. Modelos termodinámicos | 92 |
| 4.3.2. Validación del diseño de experimentos. | 94 |
| 4.3.3. Montaje de la instalación. | 97 |
| 4.4. Producción de biodiésel. | 99 |
| 4.4.1. Purificación del biodiésel | 104 |
| 4.4.2. Rendimiento a nivel laboratorio Vs Reactor | 106 |
| | |
| 5. Caracterización Físico-química del biodiésel | 109 |
| 5.1. Método de destilación de acuerdo a ASTM D86-04 | 111 |

| | |
|--|------------|
| 5.2. Viscosidad Cinemática | 114 |
| 5.3. Densidad | 115 |
| 5.4. Índice de cetano | 116 |
| 5.5. Método de gravedad específica ASTM D1298-99 | 117 |
| 5.6. Poder calorífico Inferior | 118 |
| 6. Resultados | 123 |
| 6.1. Curva de Destilación del biodiésel | 125 |
| 6.2. Viscosidad cinemática a 40 °C | 127 |
| 6.3. Densidad a 15 °C | 128 |
| 6.4. índice de cetano | 129 |
| 6.5. Poder Calorífico Inferior | 130 |
| 6.6. Comparación de las propiedades determinadas. | 131 |
| 7. conclusiones | 133 |
| 8. Trabajos Futuros | 137 |
| A. Anexos | 141 |
| A.1. Planos del prototipo. | 143 |
| A.2. Dimensiones del Recipiente Batch | 143 |
| A.3. Dimensiones del Recipiente Metóxido | 144 |
| A.4. Dimensiones del Recipiente decantador | 145 |

A.5. Datos de destilación biodiésel 146

Referencias **151**

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| 1.1. Tendencias en el consumo de energía a nivel mundial. Adaptada EAI | 4 |
| 1.2. Países más contaminantes a nivel mundial. Adaptada IEA | 5 |
| 1.3. Tendencia en la producción de energía primaria a nivel nacional. Adaptada SENER | 6 |
| 1.4. Producción de energía primaria por fuente a nivel nacional. Adaptada SENER. | 7 |
| 1.5. Consumo final de energía por combustibles México. Adaptada SENER | 8 |
| 1.6. Emisiones de CO_2 asociados con la producción de energía y consumo en México. | 9 |
| 1.7. Consumo energético por sectores a nivel nacional. Adaptada de SENER | 10 |
| 1.8. Diagrama simétrico de la planta piloto de biodiésel [18]. | 13 |
| 1.9. Diseño del biorreactor batch [20]. | 15 |
| 2.1. Estructura química de un triglicérido. | 22 |
| 2.2. Etapa de separación del biodiésel. | 22 |
| 2.3. Tendencia en la Producción de biodiesel a nivel mundial. Adaptada IEA | 25 |

| | |
|---|----|
| 2.4. Reacción de transesterificación en su forma estructural | 26 |
| 2.5. Reacción de transesterificación en su forma general. | 27 |
| 2.6. Reacciones presentes en la reacción de transesterificación [27]. | 27 |
| 2.7. Principales países productores de bioetanol [36]. | 30 |
| 2.8. Ruta metabólica para la obtención de etanol a partir de la glucosa [38]. | 35 |
| 2.9. Fase única de un reactor CSTR [41]. | 37 |
| 2.10. Reactor batch [41]. | 38 |
| 2.11. Reactor PFR [41]. | 39 |
| 3.1. Diagrama de insumos y requerimientos para el proceso de producción de biocombustibles. | 43 |
| 3.2. Balance de moles de una especie j [40]. | 48 |
| 3.3. División del volumen del sistema V [40]. | 50 |
| 3.4. Fondo toriesférico tipo KLOPPER [47]. | 60 |
| 3.5. Configuración típica de un flujo axial y radial respectivamente [48] . . | 64 |
| 3.6. Agitadores de tipo hélice: A) Hélice marina con tres aspas, B) Agita- dor de hélices inclinadas con seis aspas [41]. | 65 |
| 3.7. Agitadores tipos turbinas: A) Turbina con seis aspas, B) Tabina con ocho aspas curvas, C) Turbina con seis aspas planas montadas sobre un disco, D) Turbina con seis aspas curvas montadas sobre un disco [41]. | 65 |
| 3.8. Tanque típico con sistema de agitación [48]. | 66 |
| 3.9. Medidas de un agitador tipo turbina [48]. | 67 |

| | |
|--|----|
| 3.10. Turbina tipo Rushton con seis palas montadas sobre un disco [9]. | 67 |
| 3.11. Rango de viscosidades para varios tipos de agitadores [41]. | 68 |
| 3.12. Proporciones típicas para el cálculo de un agitador tipo turbina [50]. | 68 |
| 3.13. Resultados del diseño de la turbina tipo Rushton para el tanque reactor. | 70 |
| 3.14. Patrón de flujo típico para impulsores de flujo axial o radial en un Tanque sin deflectores [52]. | 71 |
| 3.15. Numero de potencia adimensional en función del número de Reynolds en un tanque agitado para diferentes agitadores [52]. | 75 |
| 3.16. Dibujo CAD del agitador neumático de la marca GRACO. | 77 |
| 3.17. Resistencia eléctrica de inmersión monofásica de 2000 W. | 79 |
| 3.18. Vista frontal del diseño CAD del prototipo. | 83 |
| 4.1. Diagrama de Pareto estandarizado para la conversión de biodiésel. | 89 |
| 4.2. Gráfica de efectos principales de cada variable independiente sobre la conversión de biodiésel. | 90 |
| 4.3. Superficie de respuesta estimada RMA-Catalizador Vs %Conversión biodiésel. | 91 |
| 4.4. Diagrama de simulación del proceso de transesterificación | 93 |
| 4.5. Cinética química de la reacción de transesterificación. | 94 |
| 4.6. Efecto de RMA sobre la conversión del biodiesel a 60 °C con 0.5 % wt de KOH. | 95 |
| 4.7. Sensores utilizados en la instalación. | 97 |
| 4.8. Panel de control del programa realizado en el software LabView. | 98 |

| | |
|---|-----|
| 4.9. Componentes del sistema de adquisición de datos. | 99 |
| 4.10. Prototipo final construido. | 99 |
| 4.11. Diagrama del proceso de elaboración del biodiésel. | 103 |
| 4.12. Biodiésel elaborado en el reactor. | 103 |
| 4.13. Primer lavado con agua destilada del biodiésel. | 104 |
| 4.14. Último lavado del biodiésel con agua. | 105 |
| 4.15. Evaporación del biodiésel durante 20 minutos | 105 |
| 4.16. Transesterificaciones a nivel laboratorio. | 106 |
| 5.1. Componentes del sistema de destilación a nivel laboratorio. | 113 |
| 5.2. Ejemplo del la obtención de la gravedad específica. | 118 |
| 5.3. Componentes de la bomba calorimétrica. | 119 |
| 5.4. Curva de liberación de calor obtenida con datos de temperatura del calorímetro. | 122 |
| 6.1. Curva de destilación del biodiésel elaborado en el reactor. | 125 |
| 6.2. Comparación de curvas de destilación de 3 biodiésel. | 127 |
| 6.3. Comparación de la viscosidad cinemática en base a la norma ASTM D6751. | 128 |
| 6.4. Comparación de la densidad en base a la norma ASTM D6751. | 129 |
| 6.5. Comparación del índice de cetano con la normas ASTM D6751. | 130 |
| 6.6. Comparación del Poder calorífico. | 131 |

| | |
|---|-----|
| A.1. Diagrama esquemático del prototipo completo. | 143 |
| A.2. Dimensiones del reactor Batch. | 144 |
| A.3. Dimensiones del tanque métoxido. | 145 |
| A.4. Dimensiones del tanque decantador. | 146 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|-----|
| 1.1. Características geométricas del biorreactor batch [19]. | 14 |
| 2.1. <i>Propiedades físicas y químicas del biodiésel.</i> | 23 |
| 2.2. Materias primas utilizadas para la producción de biodiésel | 24 |
| 3.1. Composición nominal del material de construcción. | 59 |
| 3.2. Relaciones geométricas según la norma DIN-28011. | 61 |
| 3.3. Parámetros geométricos de la configuración estándar del agitador. . . | 72 |
| 3.4. Parámetros para el cálculo del número de Reynolds “NRe” | 74 |
| 3.5. Resultados de la potencia requerida del agitador por cada proceso. . . | 77 |
| 4.1. Rangos experimentales y niveles de las variables independientes. . . . | 87 |
| 4.2. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño factorial 2^2 | 88 |
| 4.3. Componentes utilizados en el proceso del biodiésel. | 92 |
| 4.4. Proporciones de cada reactivo para el proceso de transesterificación. . | 102 |
| 4.5. Balance de masa de la elaboración de biodiésel | 106 |
| 6.1. Resumen de la propiedades obtenidas de los 3 biodiésel | 131 |

| | |
|---|-----|
| 6.2. Comparación de las propiedades del biodiésel con el diésel | 132 |
| A.1. Biodiésel elaborado en el reactor | 147 |
| A.2. Biodiésel comercial de referencia | 148 |
| A.3. Biodiésel nivel laboratorio | 149 |

NOMENCLATURA

| | | |
|---------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Re | Número de Reynolds | [-] |
| Np | Número de potencia | [-] |
| Da | Diámetro del agitador | [m] |
| N | Velocidad rotacional de la agitación | [rpm] |
| ρ | Densidad | [kg/m ³] |
| P | Presión de diseño | [kg/mm ²] |
| t | Espesor de la pared del reactor | [mm] |
| P_h | Presión hidrostática | [bar] |
| g | Gravedad | [m/s ²] |
| P_{atm} | Presión atmosférica | [bar] |
| H | Altura | [m] |
| V | Volumen | [m ³] |
| Dt | Diámetro del reactor | [cm] |
| W | Ancho de las palas del agitador | [cm] |
| m_{aceite} | Masa del aceite | [Kg] |
| $m_{metanol}$ | Masa del metanol | [Kg] |
| μ | Viscosidad | [Pa-s] |
| P_a | Potencia del agitador | [W] |
| C_p | Calor específico | [Kcal/Kg °C] |
| Q | Potencia eléctrica | [Kw] |

RESUMEN

Actualmente, la producción de biocombustibles como el biodiesel y el bioetanol se lleva a cabo en un proceso separado, siendo los procesos de transesterificación y fermentación involucrados. El equipo donde se llevan a cabo estos procesos se llama reactores. Sin embargo, una de las desventajas de estos equipos es su alto costo de inversión. Razón por la cual en el presente trabajo se realizó un diseño y construcción de un prototipo que pudiese cumplir la función de realizar dos procesos en el mismo prototipo.

El diseño del prototipo consistió en definir las geometrías y medidas de los componentes que conforman el prototipo, para después realizar un dibujo CAD en el software SolidWorks. Posteriormente se siguió con la etapa de construcción del prototipo a escala piloto el cual cuenta con un recipiente denominado metóxido, reactor y decantador para realizar el proceso de producción de biodiésel, dicho prototipo fue instrumentado con sensores de temperatura y nivel, una resistencia de 2000 W para suministrar calor a los procesos, 2 agitadores para el proceso de agitación y consta de 3 válvulas solenoides de 26 W a 120 V para transferir los fluidos de un recipiente a otro.

Una vez terminada la etapa de construcción se realizó la etapa de producción del biodiésel, que consistió primeramente, en evaluar el efecto de la relación molar aceite/metanol (RMA) y el tiempo del proceso sobre el rendimiento final del biodiésel a nivel laboratorio con la finalidad escalar ese parámetro a nivel reactor, la RMA vario de 3:1 y 6:1 (6 moléculas de metanol por 1 de aceite utilizada) y el tiempo de

15, 30, 45 y 60 minutos de proceso obteniendo como resultado que con una RMA de 6:1 con un tiempo de 60 minutos se obtuvo una conversión de 100 %, todos estos experimentos se llevaron acabo a una temperatura de 60 °C y 400 rpm.

Finalmente se realizo el proceso de transesterificación de biodiésel a escala piloto, donde se procesaron 36 kg de aceite usado mezclado con metano y KOH como catalizador, obteniéndose como resultado la obtención de biodiésel el cual fue caracterizado a partir de datos de destilación de acuerdo al método de la ASTM D86-04. Las propiedades determinadas del biodiesel, fueron: Viscosidad cinemática, densidad, índice de cetano y poder calorífico las cuales se encontraban en los rangos establecido por las normas de calidad del biodiésel.

ABSTRACT

Currently, the production of biofuels such as biodiesel and bioethanol is carried out in a separate process, with the transesterification and fermentation processes involved. The equipment where these processes are carried out is called reactors. However, one of the disadvantages of these equipment is its high investment cost.

Reason why in the present work a design and construction of a prototype was made that could do the function of carrying out two processes in the same prototype.

The design of the prototype consisted in defining the geometries and measurements of the components that make up the prototype, to then make a CAD drawing in the SolidWorks software. Subsequently, the construction stage of the prototype was continued on a pilot scale, which has a vessel called methoxide, reactor and decanter to carry out the biodiesel production process. This prototype was instrumented with temperature and level sensors, a 2000 W resistance. to supply heat to the processes, 2 agitators for the agitation process and consists of 3 solenoid valves from 26 W to 120 V to transfer the fluids from one container to another.

Once the construction stage was completed, the biodiesel production stage was carried out, which consisted first of all in evaluating the effect of the oil / methanol molar ratio (RMA) and the time of the process on the final yield of the biodiesel at the laboratory level. In order to scale this parameter to reactor level, the RMA varied from 3: 1 and 6: 1 (6 molecules of methanol per 1 of oil used) and the time of 15, 30, 45 and 60 minutes of process obtaining as a result that with a RMA of 6: 1 with a time of 60 minutes a conversion of 100% was obtained, all these experiments

were carried out at a temperature of 60 ° C and 400 rpm.

Finally, the process of transesterification of biodiesel at a pilot scale was carried out, where 36 kg of used oil mixed with methane and KOH was processed as a catalyst, obtaining as a result the obtaining of biodiesel which was characterized from distillation data according to the method of ASTM D86-04. The determined properties of biodiesel were: kinematic viscosity, density, cetane index and calorific value which were in the ranges established by the biodiesel quality standards.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN

En la actualidad existen dos grandes problemas que enfrenta el mundo en el área de la energía: la disminución de las reservas de petróleo y la contaminación causada por la dependencia de los combustibles fósiles. Por otro lado, a partir de la revolución industrial (siglo XVIII y XIX) se observó la presencia de gases contaminantes durante los procesos de combustión, y fue hasta el siglo XX, que los científicos y políticos comenzaron a tomar en consideración las alteraciones generadas al medio ambiente y a la salud humana, [1].

No obstante, el incremento en el precio del petróleo, la naturaleza de los combustibles fósiles y la preocupación con respecto al impacto ambiental, especialmente sobre la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), son algunas otras problemáticas que se suman al uso de los combustibles fósiles, razón por la cual los investigadores se han visto obligados a la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovables, que sean capaces de mitigar algunas de las problemáticas antes mencionadas; así como el desarrollo de tecnologías alternas para motores de combustión. Lo anterior debido a que aproximadamente el 98 % de las emisiones contaminantes resultan del proceso de combustión de combustibles fósiles [2].

De continuar con estas tendencias sobre el consumo excesivo de combustibles fósiles se prevé un aumento en las emisiones de CO_2 , en los precios del petróleo además de una disminución de las reservas de estos combustibles, tal y como se puede observar en la Figura 1.1, son, entre otros, los factores que afectan las políticas energéticas actuales. El uso de combustibles derivados de la biomasa, tales como el biodiésel y el bioetanol, pueden ayudar a mitigar estas problemáticas debido a su procedencia de origen renovable.

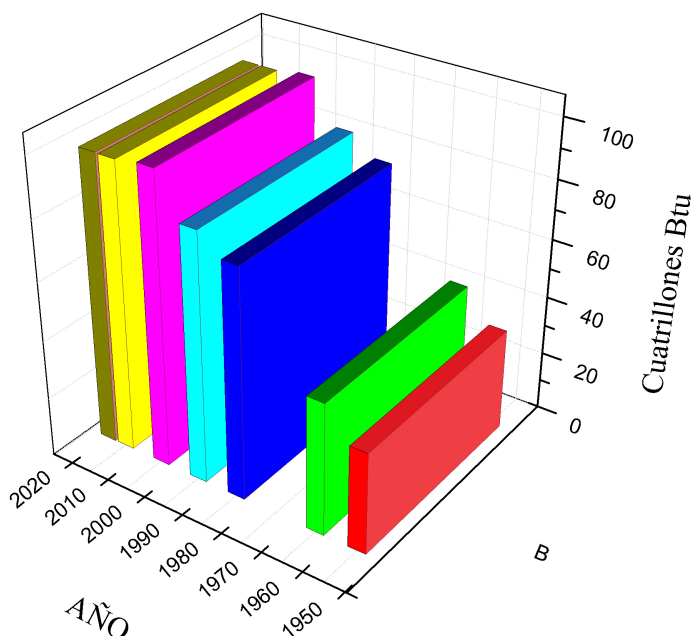


Figura 1.1: Tendencias en el consumo de energía a nivel mundial. Adaptada EAI

1.1.1 SITUACIÓN ENERGÉTICA MUNDIAL.

La energía es un factor importante para el desarrollo económico y social de todos los países. Por esa razón se dice que la sociedad moderna no habría sido posible sin la energía, de hecho, el progreso de un país podría estar asociada con la cantidad de energía que se consume por persona [3].

Actualmente el sector energético a nivel mundial se encuentra globalizado por el uso de energía primaria como carbón, gas, y petróleo. De esta manera, y según la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) el consumo mundial de energía creció el 1%, siendo China el país que más contribuye a este aumento derivado del consumo del carbón. En la figura 1.2 se observa el consumo de carbón por región en unidades de energía Toneladas equivalente de petróleo (Toe, por sus siglas inglés).

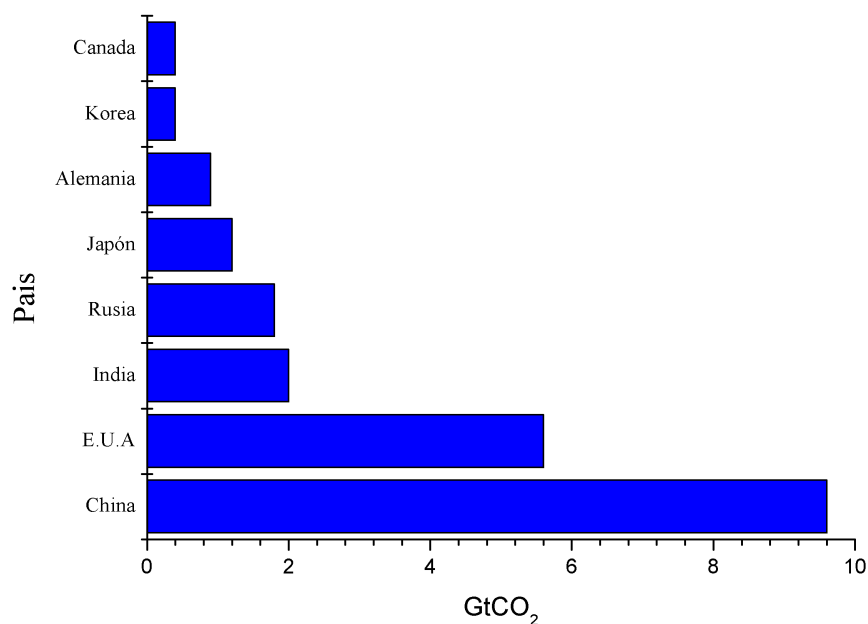


Figura 1.2: Países más contaminantes a nivel mundial. Adaptada IEA

1.1.2 SITUACIÓN ENERGÉTICA NACIONAL.

A nivel nacional, según la Secretaria de Energía (SENER) la producción de energía primaria en el año 2015 fue de 197.3 millones de toneladas equivalentes de petróleo (MTOE, por sus siglas en inglés) lo que sólo contribuyo a satisfacer el 1.7% de la demanda mundial, lo que indica que nuestro país es uno de los que menor aporta al escenario energético mundial frente a otros países, a pesar de ser un país exportador de petróleo. En la Figura 1.3 se observa la tendencia en la producción de energía primaria de los últimos años.

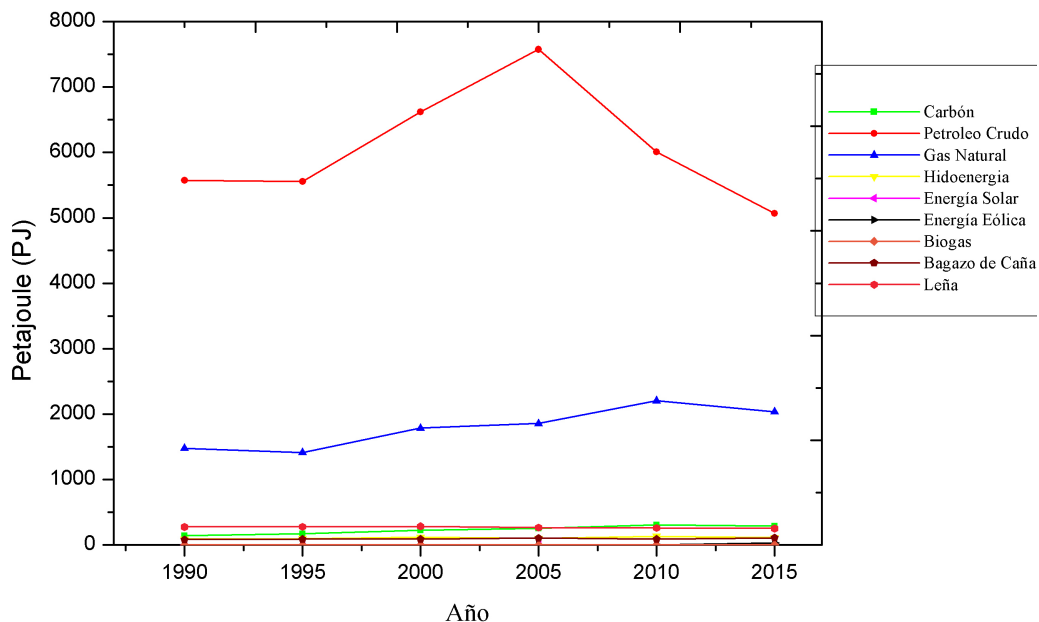


Figura 1.3: Tendencia en la producción de energía primaria a nivel nacional. Adaptada SENER

En la Figura 1.3, se observa una pequeña disminución en la dependencia del petróleo en los últimos años, sin embargo, este no ha sido suficiente para representar un cambio considerable, ya que todavía la producción está primordialmente orientada a la producción de energía primaria proveniente de hidrocarburos (92%), en su mayor parte petróleo crudo y condensados (65.23%), en menor medida el gas natural (23.16%), mientras que el carbón sólo contribuye en el 3.61%.

De igual manera la energía proveniente de fuentes renovables como nucleenergía, geoenergía, hidroenergía, energía solar y energía eólica, sólo representan el 4% de producción nacional total, mientras que la biomasa a partir de la leña y del bagazo de caña contribuye en el 4% restante. En la Figura 1.4, se observa el porcentaje de producción por energía primaria [4].

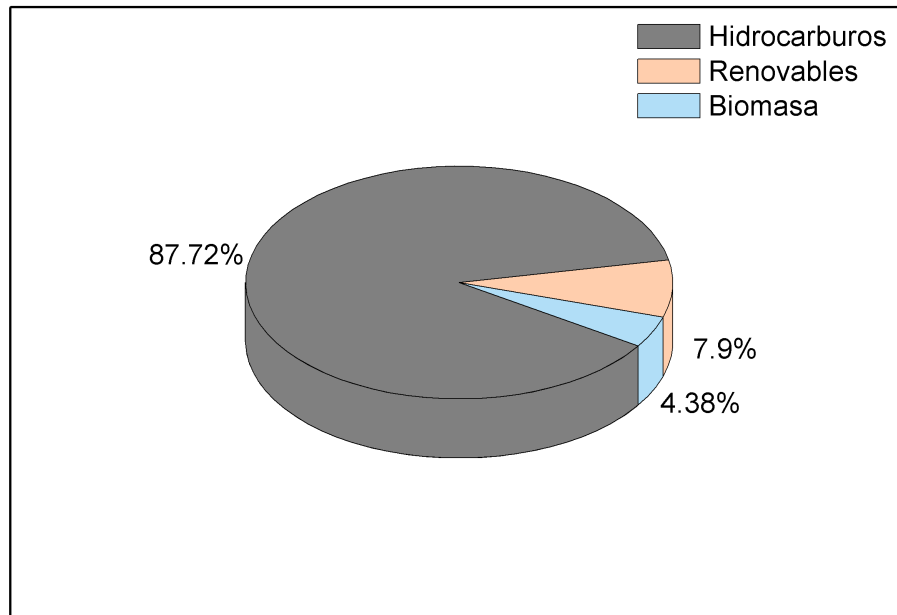


Figura 1.4: Producción de energía primaria por fuente a nivel nacional. Adaptada SENER.

Cabe mencionar que el sector transporte es el sector con mayor demanda en el uso de petróleo, en 2008, el sector transporte representó el 23 % de las emisiones totales, y de continuar con esta tendencia, para el año 2030 se espera un aumento del 46 % en la emisión de GEI [5].

En la actualidad el sector de transporte es casi totalmente dependiente de los combustibles derivados de petróleo, alcanzando el 73.3 % del consumo global, sin considerar que el aumento de la población genera una mayor demanda de energía y por ende un mayor aumento en la dependencia de combustibles fósiles, [6].

En México, el sector transporte ocupa el 48 % de la energía total producida, y por consecuencia la demanda de combustibles fósiles, para este sector se ha incrementado en un 91 % aproximadamente, tomando en cuenta dicho aumento del año 1990 a 2008, y para el año 2010 hubo un decremento del 8 % debido a la crisis económica del país [7]. En la Figura 1.5 se observa el consumo de energía por combustible en México,

donde se puede apreciar con claridad que hay una fuerte dependencia en el uso de los combustibles fósiles.

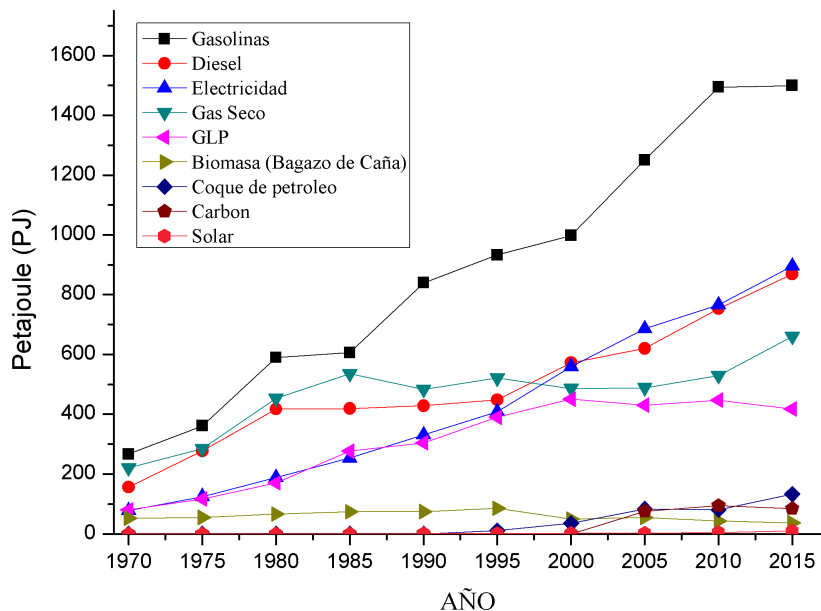


Figura 1.5: Consumo final de energía por combustibles México. Adaptada SENER

Por otro lado, para el año 2010, el sector transporte represento el 39 % de las emisiones de CO_2 equivalentes relacionados con el consumo de combustibles, seguido por la generación de electricidad (28 %), el sector industrial (15 %), industrias de la energía (11 %), el sector residencial (5 %), la agricultura (2 %) y por último el sector comercial con un (1 %). En la Figura 1.6 se observa un aumento de CO_2 , siendo el sector transporte la actividad que más aporta a la emisión de este contaminante. [8].

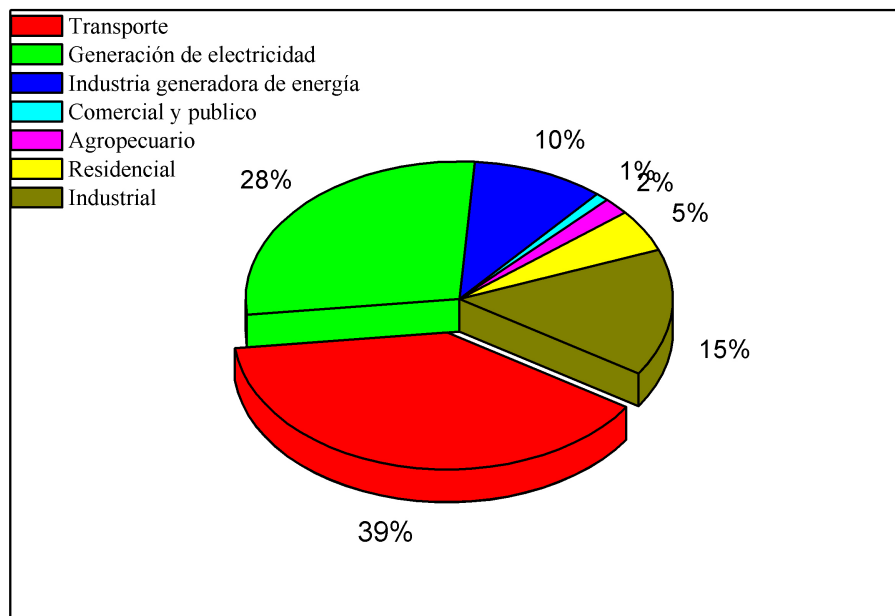


Figura 1.6: Emisiones de CO_2 asociados con la producción de energía y consumo en México.

La tendencia en el uso excesivo de combustibles fósiles ocasiona grandes cantidades de GEI hacia la atmósfera de una forma alarmante, ocasionando así el calentamiento global, cambio climático, contaminación del aire, agua, daños a la salud humana y por consecuencia una mala calidad de vida [9] y [10].

En años recientes se han estudiado los impactos económicos y ambientales sobre la producción de biocombustibles como: metano, hidrógeno, etanol y biodiésel con el objetivo de reducir los GEI, es importante resaltar la importancia de la producción de biodiésel y bioetanol, esto debido a sus características similares con los combustibles fósiles o convencionales, que pueden sustituir el uso del consumo de combustibles derivados de petróleo, principalmente aquellos destinados para el sector de transporte, además, ofrecen ventajas ambientales como la reducción de emisiones de GEI hasta el 70-90 %, con respecto al diésel convencional, [1].

La Figura 1.7 representa la tendencia en el uso de combustibles para diferentes sectores. Como puede observarse el consumo en el sector transporte es clave, siendo ese sector donde el impacto de biocombustibles tales como el biodiésel y el bioetanol podrían ser mayores desde un punto de vista ecológico y económico [11].

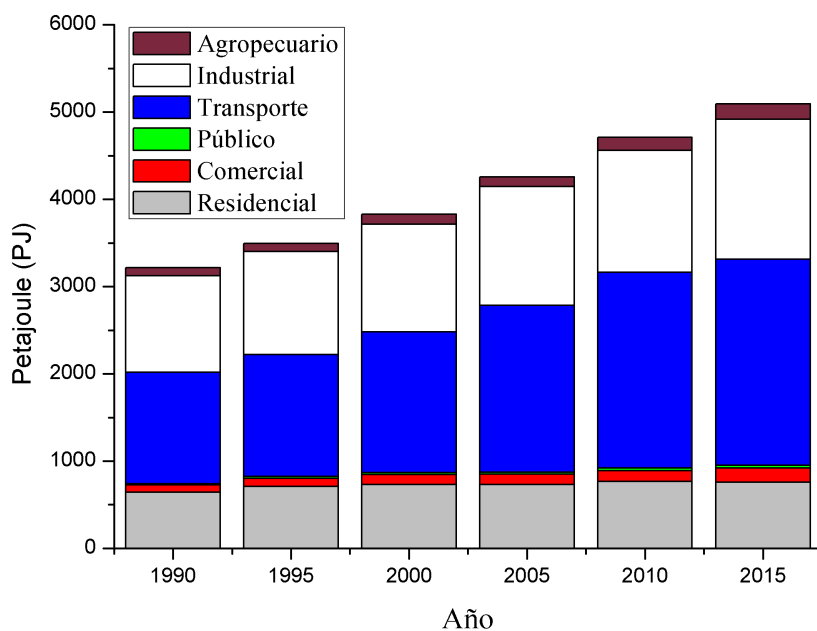


Figura 1.7: Consumo energético por sectores a nivel nacional. Adaptada de SENER

1.2 ESTUDIO DEL ESTADO DEL ARTE.

Con el fin de optimizar los procesos de producción de biodiésel y de bioetanol, en los últimos años se han realizado diversas investigaciones sobre el proceso de producción de los biocombustibles antes mencionados. Los reactores son los equipos donde se llevan a cabo éstos procesos, los cuales son objeto de investigación considerando la geometría o tipo de proceso, entre otros, teniendo como fin el disminuir el tiempo de proceso y obtener altas conversiones.

En el 2000 Darnoko et al [12], realizaron la reacción de transesterificación en un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), utilizando aceite de palma como materia prima y KOH como catalizador, obteniendo como resultados una conversión del 97.3 % de los métil esteres, con un tiempo de residencia de 60 min.

Stavarache et al., en el 2007 [13], realizaron una investigación utilizando un proceso continuo para la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales comerciales, expuesto a alta potencia de radiación ultrasónica, obteniendo una conversión mayor a 90 % cuando los tiempos de la reacción eran de 10 min.

En 2008 Sun et al., [14], obtuvieron biodiésel en microrreactores capilares, utilizando aceite de colza y de algodón como materia prima y KOH como catalizador, obteniendo como resultado una conversión del 95 %, bajo condiciones de relación molar metanol/ aceite de 6:1 y una concentración de catalizador de 1 % en peso, con un tiempo de reacción de aproximadamente 6 min.

En 2012 Lodha et al., [15], utilizaron un reactor de tubo giratorio para la producción de biodiésel a partir de aceite de canola con metanol y NaOH como catalizador. En este estudio, se obtuvo como resultado una conversión del 98 %, con los parámetros de temperatura de reacción de 40 a 65 °C, con un tiempo de residencia de 0.75 min y una velocidad de agitación de 670 rpm.

Phan et al., en el 2012 [16], llevaron a cabo la reacción de transesterificación de aceite de colza con metanol y KOH como catalizador, esto en reactores oscilatorios. En los resultados de la investigación se obtuvo una conversión de 97% con un tiempo de residencia de 5 min, con una concentración 1.5% en peso de KOH y una relación molar de metanol / aceite de 6:1.

Agawal et al., en el 2013 [17], utilizó un reactor batch para el proceso de transesterificación, en el cual se utilizó aceite de Karanja (Originario de la india), metanol y KOH como catalizador. En este trabajo se obtuvo como resultado una conversión del 96% con los siguientes parámetros de operación: temperatura de reacción de 65 °C, tiempo de residencia de 1 hr, una relación molar de 7:1 de metanol/aceite y 0.8% en peso del catalizador.

En el mismo trabajo realizado por Argawal [17] pero utilizando un reactor diferente (Reactor de tubo helicoidal), se obtuvo una conversión del 92.6% con las mismas condiciones de operación a excepción de la relación molar de metanol/aceite de 5:1 en un tiempo de residencia de 4 min, utilizando los mismo reactivos del proceso batch.

En el 2013 Kumar et al., [18], diseñaron y fabricaron un reactor batch para producción biodiésel con capacidad de 50 litros por batch, donde se utilizó polipropileno como material de construcción. El prototipo consta de un recipiente donde se efectúa la reacción (reactor), un tanque de catalizador, un tanque decantador y de lavado, un evaporador y un sistema de recuperación de metanol. Además, en este trabajo se evaluó rendimiento del reactor, donde se ha estudiado aceite de Pongamia, aceite de jatropha y aceite usado de cocina mediante el proceso de transesterificación. El rendimiento de biodiésel alcanzado fue 93.75-96% para el aceite de Pongamia, 92,5-95% para el aceite de Jatropha y 94-95,5% para aceite usado. En la siguiente imagen se puede observar el diagrama del prototipo.

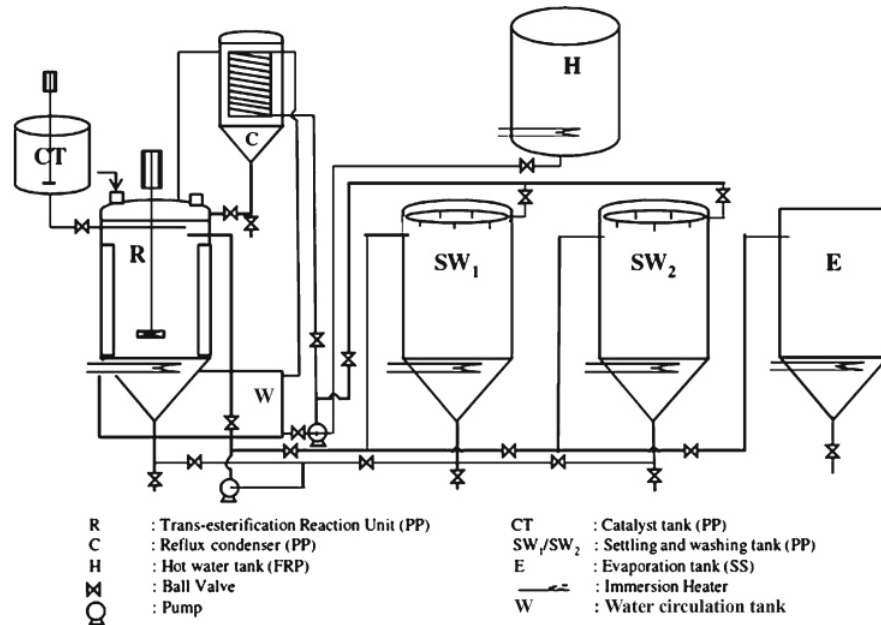


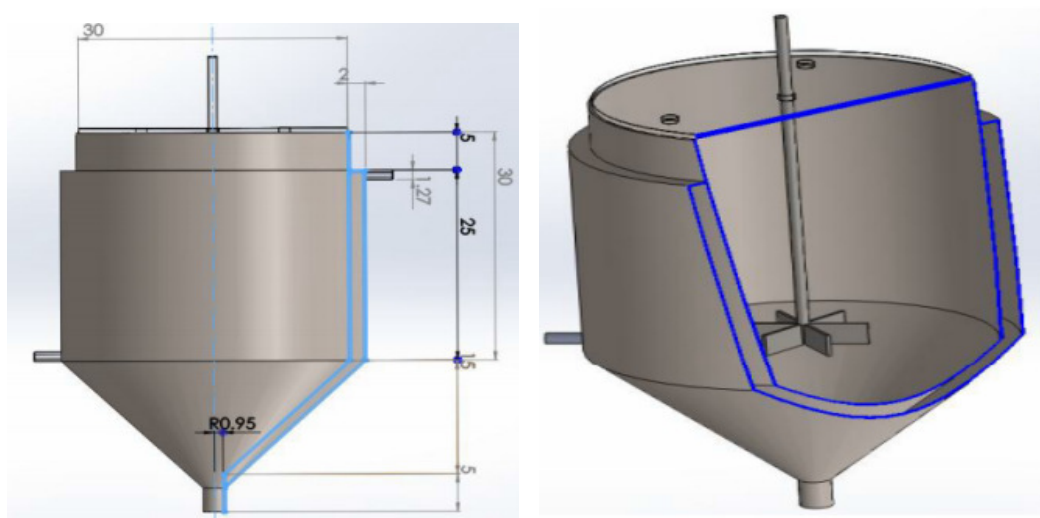
Figura 1.8: Diagrama simétrico de la planta piloto de biodiésel [18].

Mohammad et al., en 2016 [19] realizaron el diseño de un biorreactor tipo batch para la producción de etanol con levaduras *Saccharomyces cerevisiae* en condiciones anaerobias para mejorar el rendimiento del proceso de fermentación. El diseño del biorreactor se hizo en base a un volumen total de 70 m^3 y un volumen de operación de 52.5 m^3 . Además, se realiza una descripción mediante cálculos de los aspectos más relevantes en el diseño del biorreactor como lo es el proceso de mezclado, el consumo de energía de la potencia del agitador y la transferencia de calor del biorreactor. En cuestiones del proceso, el tiempo de la fermentación fue de 12 horas. Demostrando que la concentración elevada de glucosa (200 g/l) en el biorreactor se convirtió de manera exitosa en etanol. La capacidad de producción del biorreactor es de $3,623 \text{ kg}$ por batch, llegando a producir 514 batch por año. La características geométricas del biorreactor se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1: Características geométricas del biorreactor batch [19].

| | |
|---|-----------------|
| Volumen nominal V_n [m^3] | 70 |
| Volumen de operación del tanque V_o [m^3] | 52.2 |
| Velocidad del agitador N [1/s] | 2.5 |
| Altura total del reactor H_t [m] | 9.29 |
| Diámetro del reactor D [m] | 3.10 |
| Tipo de impulsor | Turbina Rushton |
| Diámetro del agitador [m] | 0.97 |

En el 2013 Hernandez et al., [20], diseñaron un biorreactor tipo batch en el cual se realizó un proceso de fermentación, además se hizo un modelado de la cinética de la reacción en el software Matlab. En su trabajo ellos describen una metodología a seguir para el diseño del biorreactor que incluyen: tamaño y forma del biorreactor para un volumen de producción de 20 litros, aspectos mecánicos en el que abordan la energía consumida por el agitador y la transferencia de calor para tener un ambiente de fermentación controlado. Ellos se limitan única y exclusivamente al diseño y modelado del reactor tipo batch, donde como resultados obtenidos a partir del modelado se obtuvo una concentración de 15 g/l de etanol en un tiempo de fermentación de 40 horas. Finalmente se espera que este biorreactor sea implementado y sea utilizado para establecer esquemas de monitoreo, control y diagnóstico de fallas. En la Figura 1.9 se observa el diseño del biorreactor con sus respectivas geometrías.



(a) Geometría y dimensiones

(b) Chaqueta térmica

Figura 1.9: Diseño del biorreactor batch [20].

1.3 HIPÓTESIS.

- El rendimiento en la obtención de biodiésel se ve afectado por diferentes factores como la temperatura, velocidad de agitación, relación molar aceite-metanol y concentración de catalizador. Es factible determinar la mejor proporción y condiciones de operación con el fin de obtener un alto rendimiento en la obtención de biodiésel elaborado en el prototipo batch.

1.4 OBJETIVOS.

1.4.1 OBJETIVO GENERAL.

- Diseñar y construir un reactor híbrido tipo batch, con capacidad de 50 litros, para la producción de biodiésel derivado del aceite vegetal y bioetanol a partir de materias primas ricas en sacarosa.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Seleccionar los parámetros de diseño apropiados para el dimensionamiento del reactor batch, tales como tamaños, geometría de los equipos, sistema de agitación y estructuras.
- Realizar un dibujo CAD con los respectivos parámetros de diseño realizados, mediante el software Solidworks.
- Simular los procesos de producción de biodiésel y bioetanol mediante el software de simulación de procesos Aspen Plus.

- Construir el reactor batch a partir de materiales que sean de bajo costo. Producir biodiésel y bioetanol en el equipo previamente construido.
- Caracterizar físicamente y químicamente los biocombustibles producidos en el reactor.

1.5 METODOLOGÍA.

El siguiente trabajo se llevará a cabo de acuerdo a la siguiente metodología.

1. Revisión bibliográfica. Se realizará una búsqueda exhaustiva de artículos científicos, trabajos de tesis relacionados con el tema de investigación, para así poder conocer los parámetros de diseño del reactor batch y sus componentes que lo integran. También se identificarán los factores más importantes que intervienen en el proceso de los biocombustibles a estudiar.
2. Diseño del reactor y componentes. Con la información recopilada en la literatura, se propondrá un diseño del reactor en base a los cálculos que se realizaran para definir tamaños de los equipos, geometría y selección de accesorios. Posteriormente se realizarán planos de la planta de producción de biocombustibles en Solidworks.
3. Selección de parámetros que intervienen en el proceso. Se determinarán los parámetros apropiados para obtener una mayor conversión de los biocombustibles mediante un diseño de experimentos variando algunos parámetros que intervienen en los procesos como temperatura, concentración de reactivos entre otros.
4. Simulación de procesos. Las simulaciones de los procesos se llevarán a cabo en el software Aspen Plus. Se introducirán las variables de entrada que intervienen en cada proceso para conocer el rendimiento teórico. 5. Producción de biocombustibles en el reactor batch. Con el fin de validar experimentalmente

y comprobar el rendimiento teórico de los biocombustibles obtenidos en la simulación, se llevarón a cabo la reacción de transesterificación y el proceso de fermentación a partir de aceite reciclado y de material de residuos orgánicos para producir biodiesel y bioetanol respectivamente.

- 5.** Caracterización de los biocombustibles. Con el objetivo de cumplir con las normas actuales de calidad en los biocombustibles, se determinarán las características más importantes, como análisis cromatógrafo, densidad, viscosidad, poder calorífico, índice de acidez, etc.
- 6.** Análisis de resultados. Se procesarán y discutirán los resultados más relevantes obtenidos en la investigación, posteriormente se plasmarán las conclusiones de la investigación.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 BIODIÉSEL

El biodiésel es un combustible renovable alternativo, y se define como una mezcla de ésteres monoalquílicos de cadena larga de ácidos grasos que son producidos a partir de lípidos como materia prima, los cuales reaccionan con un alcohol de cadena corta (Siendo el metanol y etanol los más utilizados) y un catalizador. Los productos obtenidos, dependiendo del alcohol utilizado, son ésteres metílicos o etílicos, también conocidos por sus siglas en inglés como fatty acid methyl esters (FAME) o fatty acid ethyl esters (FAEE), respectivamente. Como un subproducto de este proceso se obtiene glicerol. El biodiésel obtenido usando etanol se considera totalmente renovable, pero debido a su menor costo se utiliza metanol [21].

Químicamente los aceites vegetales o grasas animales son moléculas de triglicéridos en el que tres ácidos grasos están unidos a una molécula de glicerol [21]. En la figura 2.1 se observa la estructura de una molécula de triglicérido. El proceso de transesterificación es el método utilizado para la conversión de triglicéridos a biodiésel, en presencia de un alcohol y un catalizador básico, siendo NaOH y KOH los más usados a nivel industrial [22].

Existen otros métodos alternativos que están en proceso de investigación y/o desarrollo como la catálisis homogénea ácida o enzimática, heterogénea y bajo condiciones supercríticas (Mayor temperatura y presión en el proceso y, por lo tanto, mayores costos de energía), una de las desventajas de estos catalizadores es que el proceso se vuelve muy costoso comparado con el catalizador homogéneo básico [6].

Tras llevarse a cabo la reacción de transesterificación se desarrolla el proceso de decantación o separación de fases, la primera de ellas llamada fase polar compuesta por glicerol mientras que la segunda fase llamada apolar se compone de biodiésel. Posteriormente el biodiésel debe de pasar por una serie de procesos de purificación para obtener un producto de calidad y pueda cumplir con los estándares de calidad del biodiésel, establecido principalmente por las normas EN 14214 (EU) y la

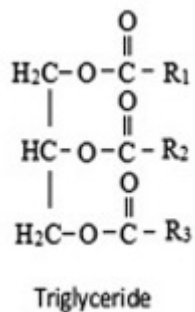


Figura 2.1: Estructura química de un triglicérido.

ASTM D 6751 (USA) [21]. En la Figura 2.2 se observa a manera de ejemplo el proceso de separación de la fase de glicerol y el biodiésel, producto de la reacción de transesterificación.

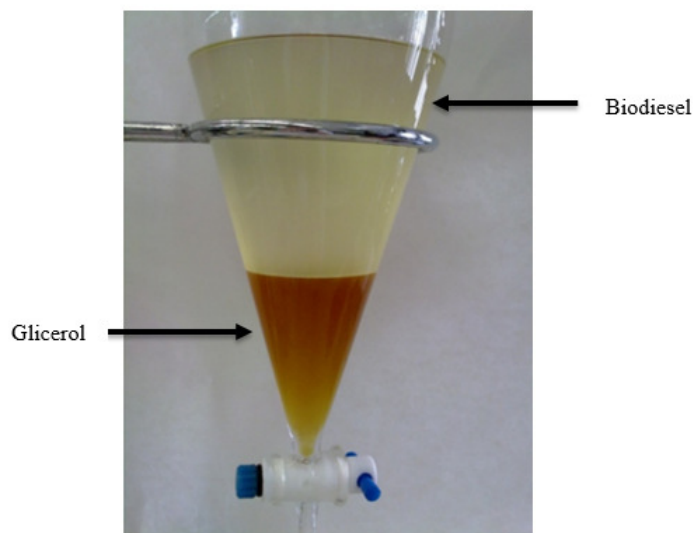


Figura 2.2: Etapa de separación del biodiésel.

Algunas de las propiedades físicas y químicas que debe poseer el biodiésel para cumplir con los estándares actuales son las que se mencionan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: *Propiedades físicas y químicas del biodiésel.*

| Propiedades termofísicas del biodiésel | |
|--|--|
| Nombre común | Biodiésel |
| Nombre químico común | Fatty acid (m)ethyl esters |
| Rango de las cadenas | C14-C24 |
| Viscosidad cinemática (mm ² /s) a 313 K | 3.3-3.5 |
| Rango de densidad (kg/m ³ a 288 K) | 860-894 |
| Punto de ebullición K | 475 |
| Flash Point rango K | 420-450 |
| Rango de destilación K | 470-600 |
| Presión de vapor (mm Hg, a 295 K) | 5 |
| Solubilidad en agua | Insoluble en agua |
| Apariencia física | Líquido amarillo claro |
| Olor | Rancio o Jabonoso |
| Biodegradabilidad | Más biodegradable que el diésel de petróleo |
| Reactividad. | Estable, pero evita los agentes oxidantes fuertes. |

Existen una gran variedad de materias primas que pueden ser utilizadas para la producción de biodiésel. A nivel industrial estas materias primas pueden ser: aceite de cocina usado, colza, soya, higuera, girasol, palma, entre otros. [6]. En la Tabla 2.2 se presentan las composiciones de ácidos grasos de algunas materias primas de origen vegetal y grasas animales.

Sin embargo, en los últimos años se ha generado una controversia en torno a la discusión del uso de materias primas destinadas a la alimentación para uso como biocombustibles, principalmente debido a problemas relacionados con el hambre, pobreza y deforestación que se da alrededor del mundo. Es por ello que se han realizado diversas investigaciones para la producción de biodiésel a partir de materias primas que no pongan en riesgo la seguridad alimentaria. Algunas de las materias primas más estudiadas son grasa de origen animal y algunas oleaginosas como: soya, cacahuete, jatropha girasol, colza y ricino, además del aceite usado de cocina, las cuales no intervienen en la seguridad alimentaria de la población, ya que se consideran materias primas no comestibles [23].

Tabla 2.2: Materias primas utilizadas para la producción de biodiésel

| Materias Primas | Ácidos grasos % (p/p) | | | | | | |
|----------------------------|------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| | 14:0 | 16:0 | 16:1 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 18:3 |
| Girasol | - | 6.08 | - | 3.26 | 16.93 | 73.73 | |
| Colza | - | 3.49 | - | 0.85 | 64.40 | 22.30 | 8.23 |
| Soya | - | 10.58 | - | 4.76 | 22.52 | 52.34 | 8.19 |
| Aceite usado | - | 12 | - | - | 53 | 33 | 1 |
| Sebo de res | 3-6 | 24-32 | - | 20-25 | 37-43 | 2-3 | - |
| Manteca de cerdo | 1-2 | 28-30 | - | 12-18 | 4-50 | 7-13 | - |

A pesar de que el biodiésel es un biocombustible que presenta buenas propiedades que garantizan la disminución de emisiones contaminantes, tales como monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), y material particulado (PM) esto debido a que el biodiésel no contiene azufre, hidrocarburos aromáticos, metales, residuos de petróleo

y, por su parte, contiene de un 10 a 11 % en peso de oxígeno, lo que provoca que el proceso de combustión sea más eficiente, debido a que se logra una combustión mas completa. Sin embargo a pesar de todas las ventajas antes mencionadas, no es posible usarlo directamente en motores Diésel, esto debido a algunas propiedades como la alta viscosidad, densidad, bajo poder calorífico comparado con el diésel, además de las propiedades en frío como el cloud point y el pour point, las cuales puedes provocar la obstrucción y filtros de las tuberías por donde circula el combustible, lo que ocasiona un funcionamiento incorrecto del motor [24].

Este biocombustible es generalmente usado en mezclas con otros combustibles para mejorar algunas de las propiedades que impiden el uso directo en motores Diésel [25] y [26]. No obstante, lo anterior no ha sido tema de preocupación, ya que el desarrollo en la producción de biodiésel ha ido aumentando a lo largo de los años. En la Figura 2.3 se observa la producción de biodiésel en TBtu (Trillón unidades de Btu).

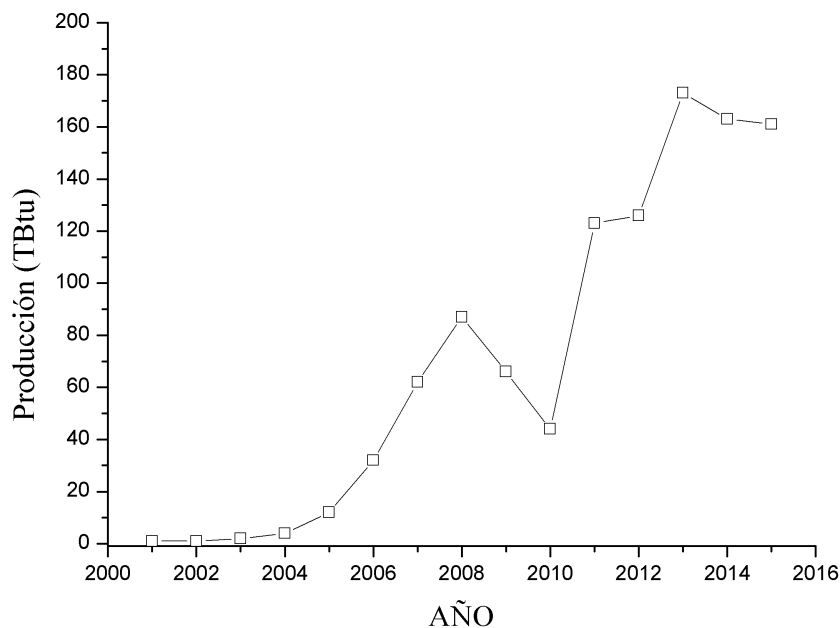


Figura 2.3: Tendencia en la Producción de biodiésel a nivel mundial. Adaptada IEA

2.2 TRANSESTERIFICACIÓN.

La reacción de transesterificación es el proceso de conversión de triglicéridos (aceites vegetales o grasas animales) con un alcohol (Usualmente metanol) en esteres metílicos y glicerol, y como reactivo intermediario para acelerar la reacción, se utilizan catalizadores homogéneos básicos o enzimáticos, siendo NaOH y KOH los más comúnmente utilizados. La reacción de transesterificación corresponde a la transformación de un éster en otro éster a través de cambios de grupos acilos entre esteres y moléculas de ácidos o entre esteres y alcoholes. En la Figura 2.4 se observa la reacción de transesterificación en su forma general.

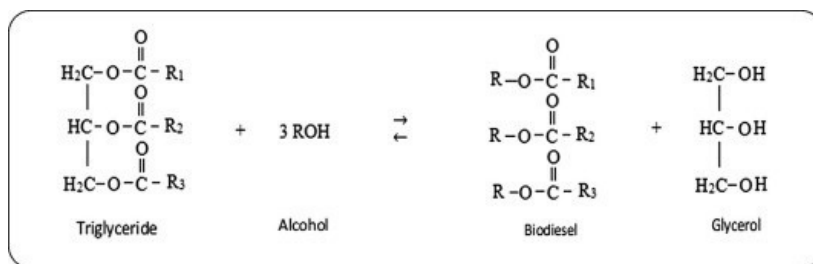


Figura 2.4: Reacción de transesterificación en su forma estructural [23].

Sin embargo, y de una manera estricta, la reacción de transesterificación consiste en tres reacciones reversibles, donde los triglicéridos (TG), se separan en diglicéridos (DG), posteriormente los DG en monoglicéridos (MG) y por último los MG se separan en glicerol, esto se debe al intercambio de grupos funcionales entre la molécula de triglicérido provocado por la adición de las 3 moléculas de metanol, es por ello que en la reacción de transesterificación se añade un exceso de metanol con el objeto de desplazar la reacción hacia la formación de los methyl ester [27]. En cada paso de las reacciones simultaneas de la transesterificación, se produce un mol de éster metílico, y como resultado de las 3 reacciones, se producen tres moléculas de éster por una molécula de triglicérido. En las siguientes reacciones se presentan los pasos que involucran la reacción de transesterificación, donde desde k_1 a k_6 son constantes

de velocidad de la reacción [28].

2.2.1 MECANISMOS DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Como se mencionó anteriormente, la reacción de transesterificación químicamente consiste en tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerol. En cada reacción un mol de éster metílico es liberado [29]. En la Figura 2.5 se presenta la reacción en su forma global y en la Figura 2.6 se muestra la reacción estructuralmente detallada.

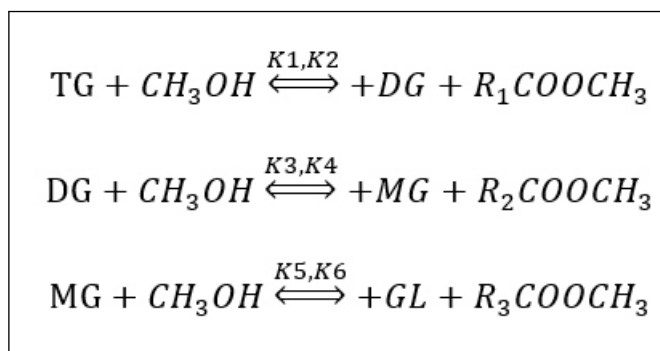


Figura 2.5: Reacción de transesterificación en su forma general.

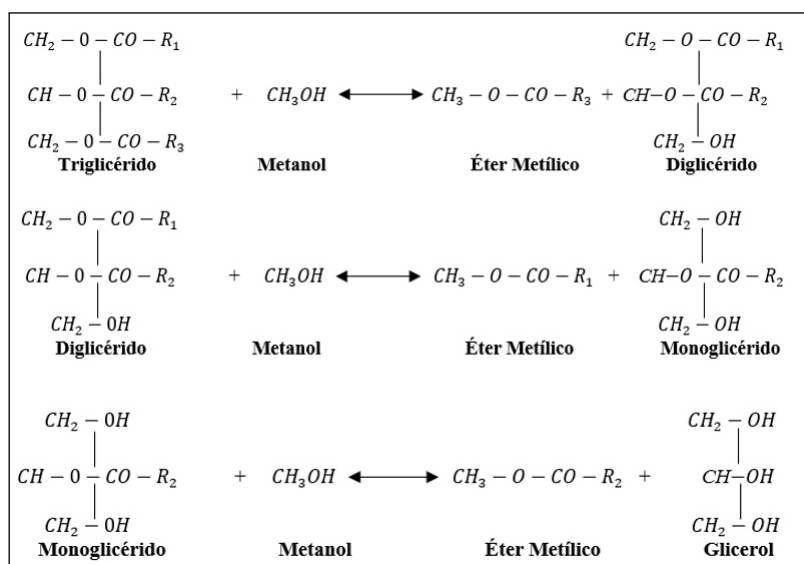
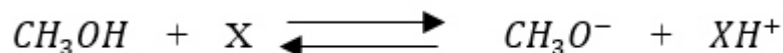


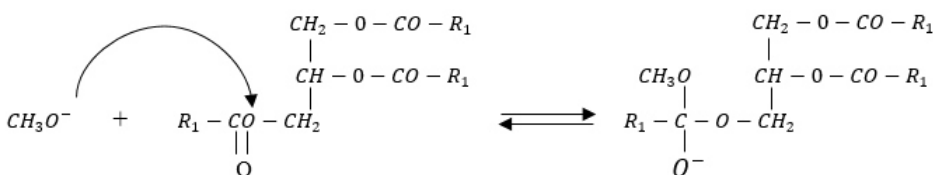
Figura 2.6: Reacciones presentes en la reacción de transesterificación [27].

La descomposición de los triglicéridos en diglicéridos, y así sucesivamente ocurre en 4 pasos, los cuales se describen a continuación. Cabe mencionar que los siguientes 4 fases se hace para una transesterificación usando metanol [30].

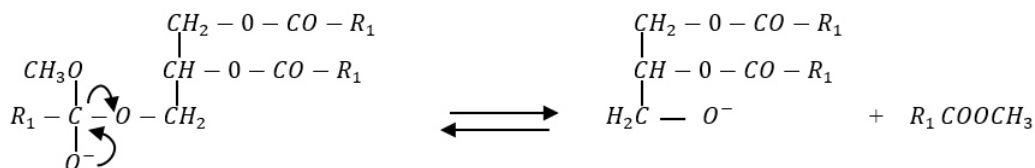
- El alcohol reacciona con un catalizador básico, sea KOH o NaOH (X).



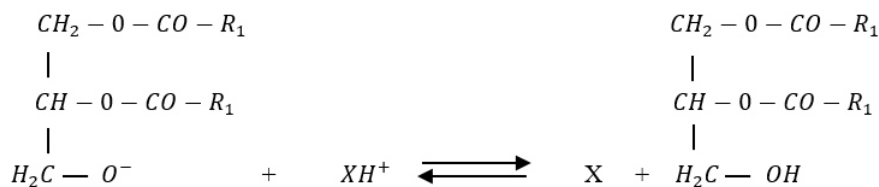
- El radical cargado negativamente reacciona con el doble enlace del grupo carbonilo del triglicérido.



- Se forma una molécula del éster alquílico (R_1COOCH_3), en éste caso, se trata del metiléster (biodiésel).



- Se regenera el catalizador formándose un diglicérido. Los pasos a al d se repiten hasta la desaparición del triglicérido con la formación del monoalquiléster (biodiésel) y glicerina como productos finales.

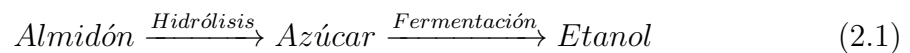


2.3 BIOETANOL.

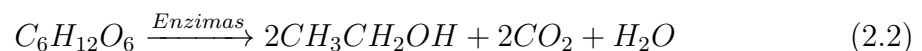
El bioetanol es un biocombustible líquido producido por la fermentación de azúcares presentes en las plantas ricas en azúcar y de cereales (caña de azúcar, maíz, remolacha, yuca, trigo, sorgo). Por otro lado, el bioetanol es uno de los biocombustibles más prometedores, y puede ser producido a partir de azúcares, almidón o biomasa lignocelulosa. Sin embargo, las materias primas más predominantes a nivel industrial son el azúcar y el almidón, lo que hace que el proceso de producción sea económicamente favorable [31].

La biomasa celulósica se compone principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, cuyo contenido puede variar dependiendo de la especie. La producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulosa es muy complicada, razón por la cual es necesario un proceso de pretratamiento seguido por la fermentación e hidrólisis de la materia prima [32].

Como se menciono anteriormente, el bioetanol se produce por la fermentación de azúcares que se encuentran disponibles en las plantas. En este proceso se obtiene alcohol hidratado, con un contenido de 5% de agua, que tras ser deshidratado se puede utilizar como combustible [33]. En caso de la producción de bioetanol a partir de almidón, el proceso a seguir sería el mostrado en la Ec. 2.1.



En tanto, a partir de la fermentación directa de azúcares el proceso a realizar es el mostrado en la Ec. 2.2.



El bioetanol mezclado con la gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a la gasolina, pero con una importante reducción de los GEI, siendo el CO_2 el que más impacto tiene, esto de acuerdo a un estudio realizado por Lechón en 2006 [34] donde mencionan que al aplicar una mezcla de E85 se logra reducir hasta un 70% de las emisiones de CO_2 que se generan en los motores tradicionales de combustión. El etanol se usa en mezclas con la gasolina en concentraciones del 5 ó el 10%, E5 y E10 respectivamente, que no requieren modificaciones en los motores de combustión interna (CI) [35].

Además, en el año 2015 los países mayores productores de bioetanol a nivel mundial fueron E.U.A con un porcentaje de producción del 59%, seguido de Brasil que produjo aproximadamente 6.2 mil millones de galones, que representa cerca del 26% de la producción mundial, mientras que la Unión Europea sólo representa el 6% de la producción mundial, en tanto que el resto del mundo representa el poco más del 8% [36].

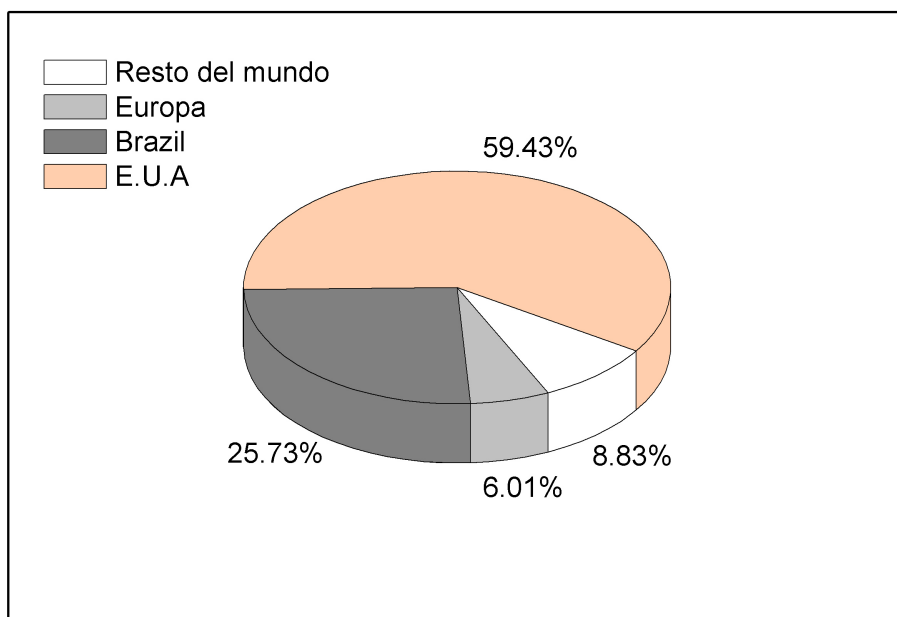
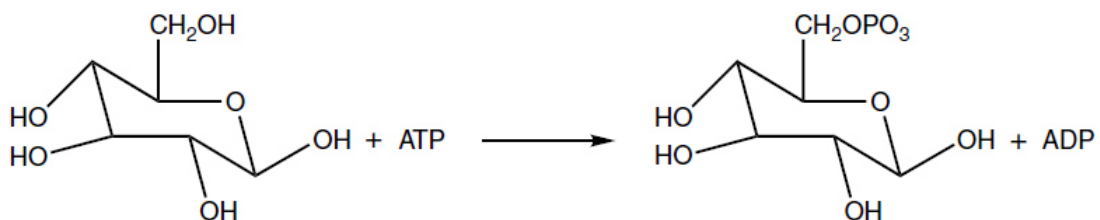


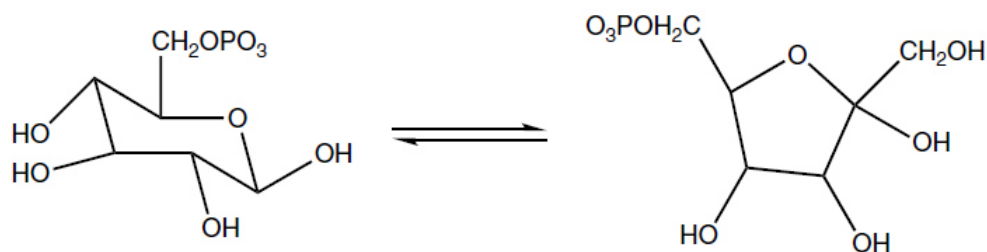
Figura 2.7: Principales países productores de bioetanol [36].

2.3.1 FERMENTACIÓN .

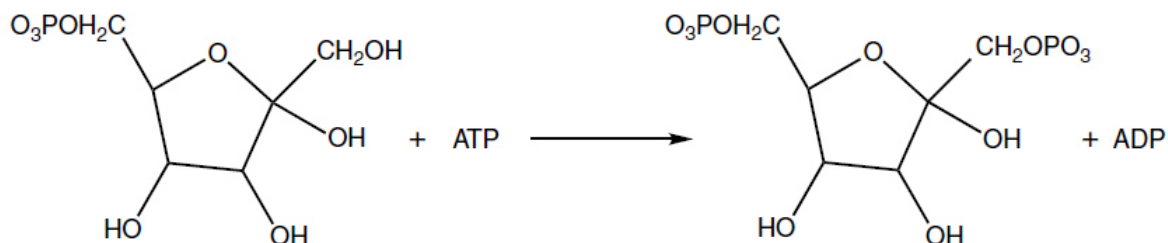
La fermentación para la obtención de etanol comienza con la hidrólisis catalizadas por enzimas de un polisacárido a glucosa. Los almidones suelen ser más fácil de hidrolizar que la celulosa, es por ello que los almidones son la materia prima preferida para la producción de etanol. El proceso de fermentación comienza con la fosforilación de la glucosa por reacciones catalizadas con enzimas con ATP, produciendo α -Glucosa-6-fosfato [37]:



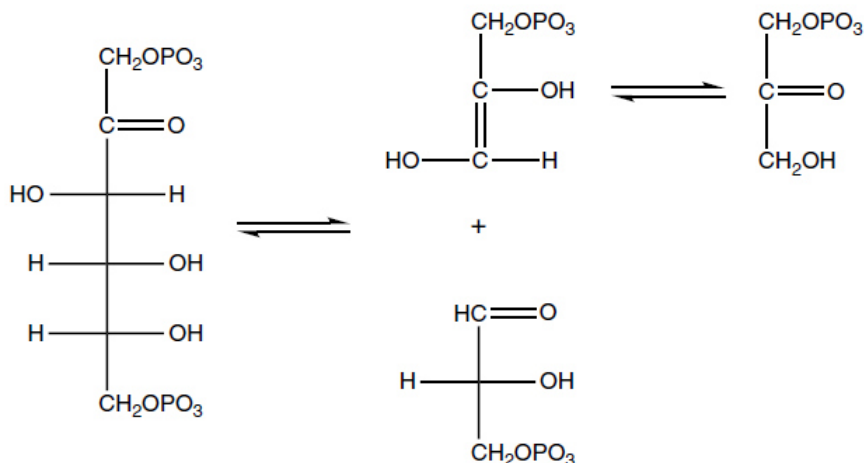
Después la α -glucosa-6-fosfato es isomerizada a fructosa 6-fosfato, convirtiendo una aldo-hexosa en una ceto-hexosa. La isomerización de α -glucosa 6-fosfato a fructosa 6-fosfato procede como:



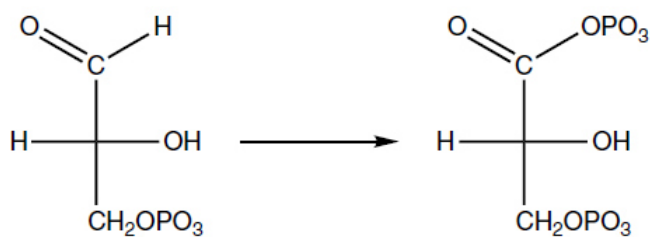
Enseguida ocurre una segunda fosforilación, catalizada por la enzima fosfofructoquinasa, que convierte la fructosa 6-fosfato a 1,6-bisfosfato, nuevamente mediante reacción con ATP:



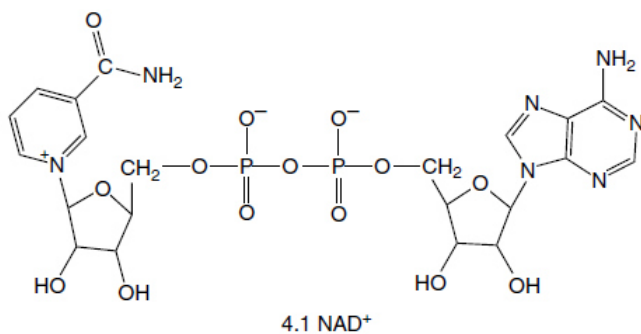
Posteriormente La fructosa 1,6-bisfosfato se divide en dos moléculas de gliceraldehído-3-fosfato, Uno de los cuales se isomeriza en fosfato de dihidroxiacetona, tal y como se observa a continuación:



En consecuencia, el gliceraldehído-3-fosfato se oxida de aldehído a forma ácida y se fosforila para producir 1,3-bisfosfoglicerato:

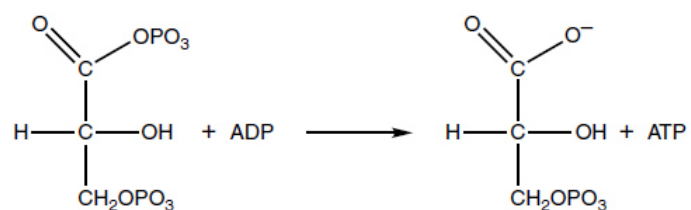


En este paso se ve involucrada la coenzima nicotinamida adenina dinucleótido NAD^+ .

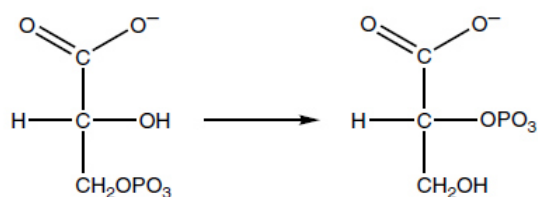


El NAD^+ sirve como portador de electrones así como un agente oxidante, es decir un aceptor de electrones, siendo el agente reductor correspondiente el NADH , el cual

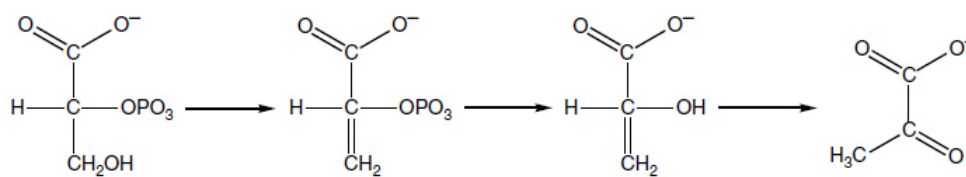
dona electrones. El 1,3-Bisfosfoglicerato transfiere un fosfato al ADP, regenerando el ATP como se muestra a continuación:



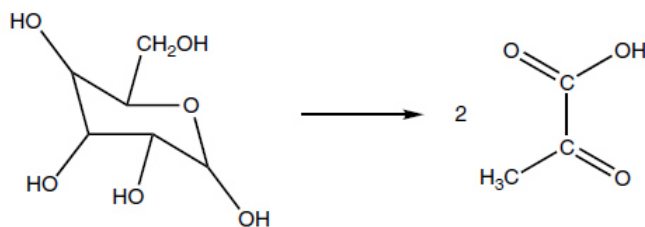
De tal manera que se forma 3-fosfoglicerato, que isomeriza a la molécula 2-fosfoglicerato:



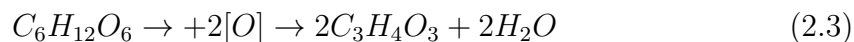
El 2-fosfoglicerato se convierte en ácido pirúvico:



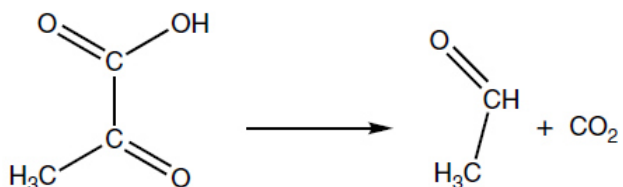
Hasta este punto el proceso general convierte una molécula de glucosa en dos moléculas de piruvato:



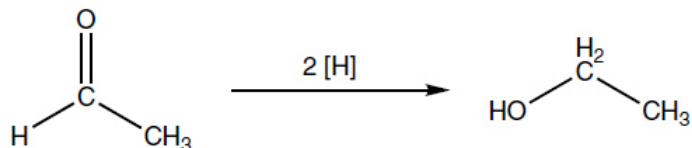
Posteriormente, la conversión de glucosa en piruvato se conoce como glucólisis. En términos generales, una molécula de $C_6H_{12}O_6$ es convertida en dos moléculas de $C_3H_4O_3$. Dado que el producto total es deficiente en hidrógeno con respecto al material de partida, esta conversión es una reacción de oxidación.



Una vez que se ha formado el ácido pirúvico, las enzimas catalizan la conversión del ácido pirúvico en etanol, particularmente aquellas enzimas que actúan sobre la levadura:



El ácido pirúvico tiene dos grupos funcionales, un grupo carboxilo y el carbonilo. Los -cetoácidos se descarboxilan fácilmente, formando dióxido de carbono y un aldehído que contiene un átomo de carbono menos que en el ácido parental. Finalmente, el acetaldehído se reduce a etanol:



A partir de la fermentación de la glucosa, los sustratos son transportados dentro de la célula, después fosforilada para posteriormente entrar a la vía de las hexosas monofosfato. Este último entra a la vía glucolítica, donde se produce piruvato, energía (ATP) y agentes reductores (NADH). A raíz del proceso de fermentación de la glucosa se pueden obtener productos como acetato, lactato, butirato y etanol destacándolo como un componente importante ya que puede ser utilizado como un biocombustible. En la Figura 2.8 se aprecia la ruta metabólica simplificada para la obtención de etanol a partir de la glucosa.

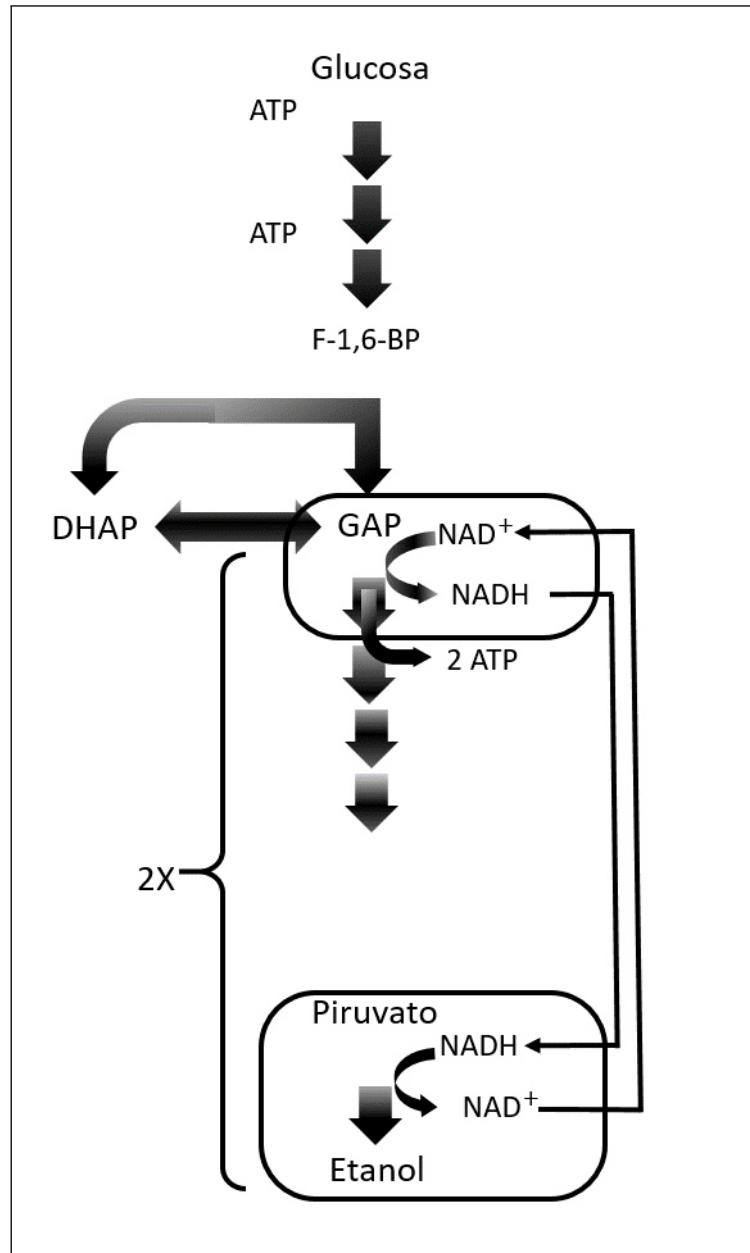


Figura 2.8: Ruta metabólica para la obtención de etanol a partir de la glucosa [38].

2.4 REACTORES QUÍMICOS.

Un reactor es la parte fundamental de todo proceso industrial, ya que es el único lugar donde los reactivos o materias primas se convierten en productos. De ahí que el diseño de un reactor es un paso fundamental para asegurar que el proceso se lleve a cabo de manera eficiente [39].

En la literatura se encuentran numerosos textos que describen el diseño de reactores a nivel industrial. Sin embargo, los factores más importantes en el diseño de reactores industriales se mencionan a continuación:

- a) Factores químicos: Cinética de la reacción. El diseño debe proporcionar suficiente tiempo de residencia de la reacción deseada para que se cumpla el grado de conversión.
- b) Factores de transferencia de masa: Con reacciones heterogéneas la velocidad de reacción puede ser controlada por la tasa de difusión de las especies reaccionantes, en lugar de la cinética química.
- c) Factores de transferencia de calor: La eliminación o adicción de calor a la reacción es importante.
- d) Factores de seguridad: Se debe contar con áreas de confinado, es decir restringidas, especialmente de reactivos y productos peligrosos. Al mismo tiempo también se debe tener control de la reacción y de las condiciones del proceso.

Con el objeto de satisfacer estos factores relacionados entre sí, hace que el diseño del reactor sea una tarea compleja y difícil. Ahora bien, existen diferentes tipos de reactores químicos, los cuales se caracterizan por el modo de operación, la fase en que se presentan (Homogénea o Heterogénea) y la geometría que poseen.

A continuación, en los siguientes tres apartados se describen los tipos de reactores más utilizados.

2.4.1 REACTOR CSTR.

Dentro de los principales tipos de reactores que se encuentran en la industria química, podemos encontrar el reactor tipo CSTR, también conocido como reactor de tanque con agitación continua. En este equipo se asume que, en cualquier punto, variables como la temperatura o concentración son las mismas en todo el recipiente de la reacción, así como también a la salida del CSTR. Razón por la cual se suele modelar sin variaciones espaciales de las variables antes mencionadas. Sin embargo, en la realidad, los procesos de mezclado se alejan mucho de lo ideal, es por ello que se deben acudir a otras técnicas de modelado, como distribuciones de tiempo de residencia, con el fin de obtener resultados significativos.

Por otro lado, una de las principales características del CSTR es que los reactivos son alimentados constantemente dentro del reactor y los productos que se generan en la mezcla de la reacción, son drenados constantemente [40] y [41]. Industrialmente es muy utilizado, ya que la producción en este equipo se lleva a grandes escalas, comparado con el reactor batch, además de presentar altos valores de rendimiento en la conversión de triglicéridos en methyl éster [12]. En la Figura 2.9, se puede observar la representación esquemática de un reactor CSTR.

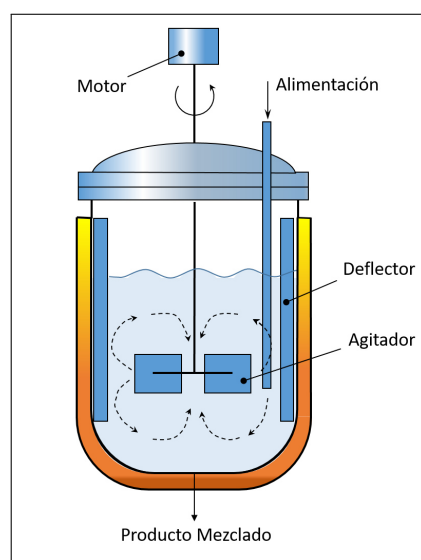


Figura 2.9: Fase única de un reactor CSTR [41].

2.4.2 REACTOR BATCH.

El reactor batch o también conocido como reactor por lotes, es otro tipo de equipo utilizado en la industria. En este tipo de proceso es el más simple de llevar a cabo una transformación química [41], no obstante, el reactor batch se caracteriza por no tener flujo de entrada de reactivos ni de salida durante el proceso de la reacción [40]. Por otro lado, el proceso batch, es utilizado en operaciones a pequeñas escalas, para pruebas de nuevos procesos, fabricación de productos costosos, y para procesos que son difícil de convertir en operaciones continuas. El reactor batch, es apropiado para procesos químicos, farmacéuticos y biotecnológicos, donde la cantidad y calidad de los productos juegan un rol importante en el proceso [28]. En la Figura 2.10, se muestra el diagrama de un reactor batch.

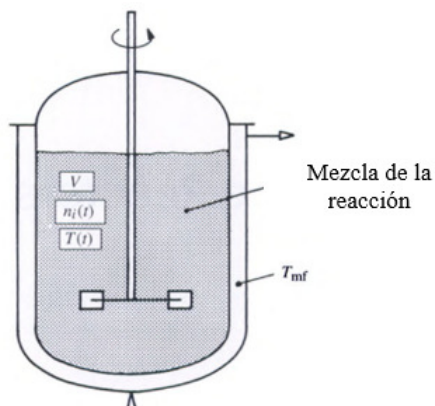


Figura 2.10: Reactor batch [41].

Los componentes principales de un proceso batch, son:

- Un recipiente capaz de contener un volumen donde se lleve a cabo la reacción.
- Una superficie que pueda ser usada para transferir calor.
- Un sistema de agitación para mezclar los reactivos durante el proceso.

Cabe mencionar, que para fines de la presente investigación se ha decidido trabajar en el diseño de un prototipo por lotes, debido a la versatilidad en el proceso.

2.4.3 REACTOR TUBULAR.

El último de los reactores, pero no menos importante, es el reactor tubular o también conocido como PFR (plug- flow reactor), el cual consiste de un tubo cilíndrico dentro del cual fluye el medio de la reacción y normalmente se opera en estado estacionario. Además, al igual que el CSTR opera de forma continua, es decir que durante el proceso hay flujos de entrada y salida. También cabe mencionar que, durante el proceso, los reactivos se consumen continuamente a medida que fluyen por el reactor. [40] y [41]. En la Figura (2.11), se observa un reactor típico PFR.

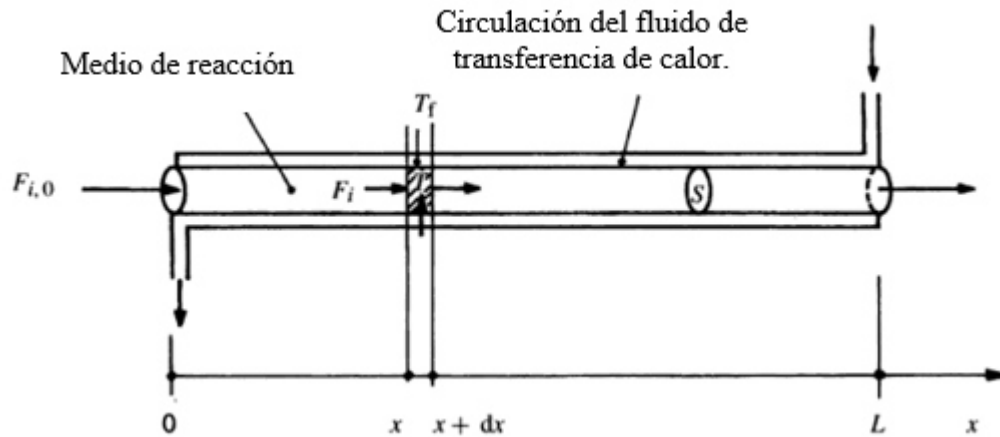


Figura 2.11: Reactor PFR [41].

CAPÍTULO 3

DISEÑO DE LA PLANTA DE
PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

Un punto importante para poder realizar el acoplamiento del proceso de fermentación y el de transesterificación en el mismo reactor batch, fue identificar las variables que intervienen en ambos procesos y en base a ello poder realizar el diseño. En el siguiente Figura 3.1 se puede observar los requerimientos de ambos procesos, así como los requerimientos en común que ambos poseen, es este caso ambos procesos requieren de calor y agitación.

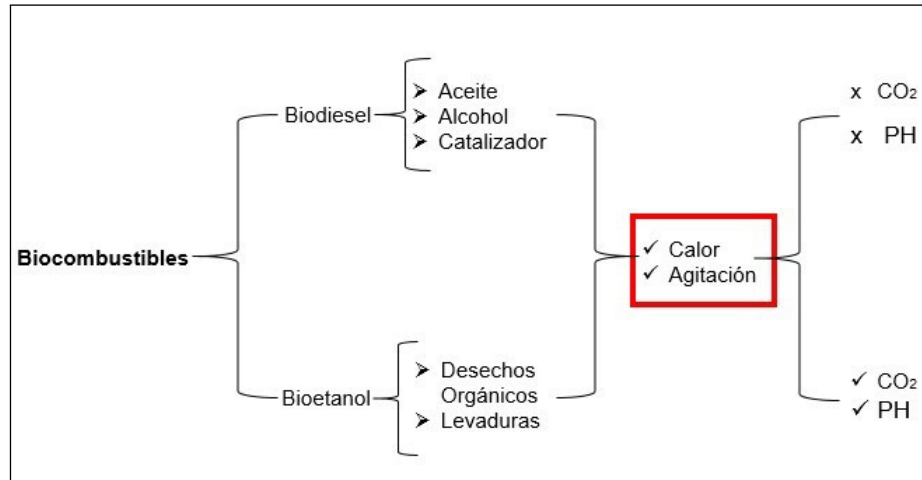


Figura 3.1: Diagrama de insumos y requerimientos para el proceso de producción de biocombustibles.

- El proceso de producción de biocombustibles que se llevará a cabo en el prototipo podrá considerarse por lotes (batch) o semi-batch, ya que después del tiempo de reacción se transferirá la carga del reactor a otro tanque decantador para separar el glicerol del biodiésel para el caso de la transesterificación, así como para el caso de la fermentación para posteriormente se puede iniciar una nueva carga y a iniciar un nuevo proceso.
- Para el diseño de la planta de biocombustibles, el tamaño de los equipos se determinó en base al volumen deseado de producción. Por otro lado, para determinar los espesores de los equipos se determinaron parámetros importantes como la presión y temperatura de operación.
- El material de construcción del reactor principal y del tanque metóxido será

de acero inoxidable SA-240 304, conocido como todo propósito debido a la gran diversidad en diferentes aplicaciones. Se decidió seleccionar este tipo de material ya que en estos equipos se utilizarán agentes corrosivos, los cuales disminuyen el tiempo de vida del material.

- El prototipo está diseñado para producir 50 litros por ciclo de 2 horas para el caso del biodiésel y un lapso de 48 hrs. para el caso del bioetanol. En el caso del biodiésel se podría producir hasta 200 litros por día asumiendo una operación de 4 ciclos en un día.
- La planta contara con sensores para el monitoreo de algunas variables específicas, como lo es sensor de nivel, de temperatura, y de pH. Además de contar con un manómetro para el monitoreo de la presión y válvulas de alivio con el fin de garantizar la seguridad del proceso. Para el control de flujo se utilizarán válvulas tipo solenoide NTP.
- La tubería por donde se trasferirán los fluidos como el aceite, metóxido, glicerol y biodiésel son de acero inoxidable tipo 304, de 1/2" de diámetro.

Biodiésel.

Las condiciones de operación del proceso de producción se realizaron a una temperatura de 60 °C con el fin de no llegar al punto de ebullición del metanol (65 °C), a presión atmosférica y a una velocidad de agitación de 400 rpm. Las variables a controlar son: la temperatura y la velocidad de agitación.

Una vez terminado el proceso de transesterificación, la carga se transferirá a un tanque decantador con el fin de separar el biodiésel y el glicerol (producto no reaccionado en el proceso). La carga fluirá a través de una tubería de 1/2” en acero inoxidable, que a su vez va instalada a una bomba de diafragma para poder conectar al decantador.

Bioetanol.

En el caso del bioetanol, y puesto que en el proceso intervienen microorganismos meso-filos, se utilizará una temperatura de proceso de 35 °C y un pH que oscile entre 4-6, para no obtener productos indeseados como ácido acético. Por ello para el control de pH, la planta cuenta con un dosificador con dos soluciones buffer el cual actuara mediante el control de flujo de las válvulas tipo solenoides.

3.1 ECUACIONES DE DISEÑO DE UN REACTOR BATCH.

En el diseño de un reactor se debe conocer el tamaño y tipo de reactor, así como las condiciones de operación más idóneas del proceso. En este caso particular y para fines de la presente investigación, se decidió trabajar en el diseño de un prototipo tipo batch, ya que son los más apropiados para producciones a pequeña y mediana escala. El punto de partida del diseño de un reactor es a partir de un balance de masa la cual se refiere a cualquier reactivo o producto que intervenga en la reacción, para así poder obtener nuestra ecuación de diseño.

La ecuación de diseño de un reactor batch es aquella con la cual se puede determinar el tiempo de residencia para llegar a un determinado nivel de conversión para una cinética dada y consecuentemente se pueda determinar el volumen del reactor, así como sus dimensiones óptimas. La ecuación de diseño, como se mencionó en el párrafo anterior, se obtiene a partir de un balance de masa.

3.1.1 VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Antes de iniciar nuestro análisis, es importante definir un término importante que se da en toda reacción química. La velocidad de reacción, la cual se define como la velocidad de desaparición o formación de reactivos en productos por unidad de tiempo por unidad de volumen, la cual es función del estado del sistema y se ve afectadas por diferentes variables, como temperatura, presión, entre otras.

Por convención la velocidad de reacción se denota como $-r_A$ o r_A , siendo la parte negativa la representación de la desaparición de números de moles de una especie química y la parte positiva la formación o acumulación en productos de una especie química.

Dicho de otro modo, la velocidad de reacción es una cantidad intensiva que depende de la temperatura y la concentración. La velocidad de reacción es prácticamente una ecuación algebraica en la que interviene la concentración. Por ejemplo, la forma algebraica de la velocidad de reacción se puede expresar de la siguiente manera.

$$aA + bB = cC + dD$$

La velocidad de la reacción se define como:

$$r_j = k [A]^a [B]^b$$

Donde:

- Las concentraciones de reactivos se encuentran elevados al coeficiente estequiométrico correspondiente.
- Los corchetes denotan la concentración de cada una de las especies que intervienen en la reacción.
- “ r_j ” Es la velocidad de reacción.
- “ K ” Es una constante de velocidad.

3.1.2 ECUACIÓN GENERAL DE BALANCE DE MOLES.

En una primera aproximación para realizar un balance de moles de cualquier sistema, primero es necesario especificar las fronteras del sistema. Por lo tanto, llamaremos *volumen del sistema* al volumen encerrado por dichas fronteras, donde el subíndice j representa la especie química de interés, ver Figura 3.2.

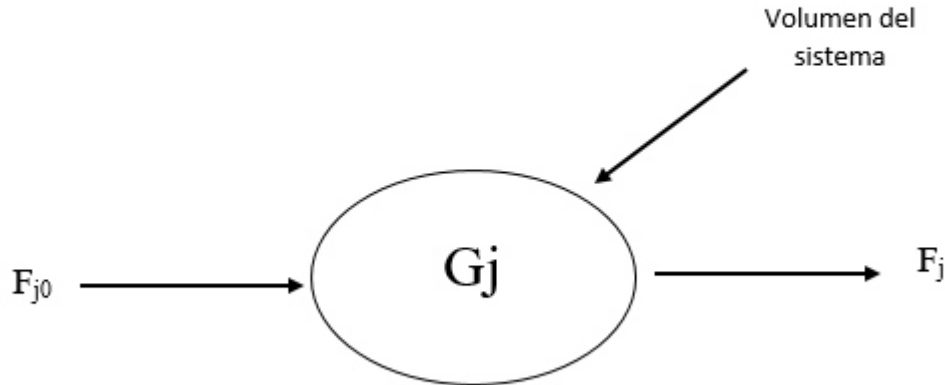


Figura 3.2: Balance de moles de una especie j [40].

El balance de moles de la especie química j en cualquier instante t se da en la siguiente ecuación.

$$\left[\text{Entrada} \right] + \left[\text{Generación} \right] - \left[\text{Salida} \right] = \left[\text{Acumulación} \right]$$

$$\left[F_{j0} \right] + \left[G_j \right] - \left[F_j \right] = \left[\frac{dN_j}{dt} \right]$$

Donde:

- N_j representa el número de moles de la especie j en el sistema en un tiempo t .
- F_{j0} es la velocidad de flujo de entrada hacia el sistema en moles/tiempo.
- G_j Es la velocidad de generación por reacción química dentro del sistema en moles/tiempo.
- F_j Es la velocidad de flujo de salida desde el sistema moles/tiempo.

Sin embargo, un reactor batch no tiene flujos de entradas ni de salidas mientras se efectúa la reacción, por lo tanto dichos flujos se desprecian del balance de moles $F_{j0}-F_j=0$, razón por la cual el balance de moles para un reactor batch se reduce a la siguiente expresión:

$$G_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (3.1)$$

La expresión anterior sólo es válida bajo el supuesto de que todas las variables como temperatura, concentración, velocidad de generación o reacción de una especie j , entre otras son espacialmente uniformes en todo el volumen del sistema. En efecto este proceso se lleva de manera diferente en condiciones reales.

Ahora bien, si suponemos que la velocidad de formación o generación de la especie j varía con respecto a la posición en el volumen del sistema, de modo que se tienen 2 valores diferentes de velocidad de reacción dentro del mismo volumen del sistema, es decir una velocidad r_{j1} y r_{j2} , aunado a lo anterior, también suponemos que las velocidades de reacción r_{j1} y r_{j2} se encuentran rodeados por subvolúmenes DV1 y DV2 respectivamente, (Figura 3.3). En resumen, la conversión de una especie química no es homogénea en todo el volumen del sistema, de manera que la velocidad de generación DG_{j1} queda en términos de r_{j1} y el subvolumen DV1.

$$\Delta G_{j1} = r_{j1} \Delta V_1 \quad (3.2)$$

De la misma forma podemos escribir una expresión para DG_{j2} y los demás subvolúmenes del sistema. Con base a lo anterior podemos escribir una expresión como la sumatoria de todos los subvolúmenes DV1 y DV2 del volumen del sistema, así como también todas las velocidades de reacción r_{j1} y r_{j2} .

$$G_j = \sum_{i=1}^n \Delta G_{ji} = \sum_{i=1}^n r_{ji} \Delta V_i \quad (3.3)$$

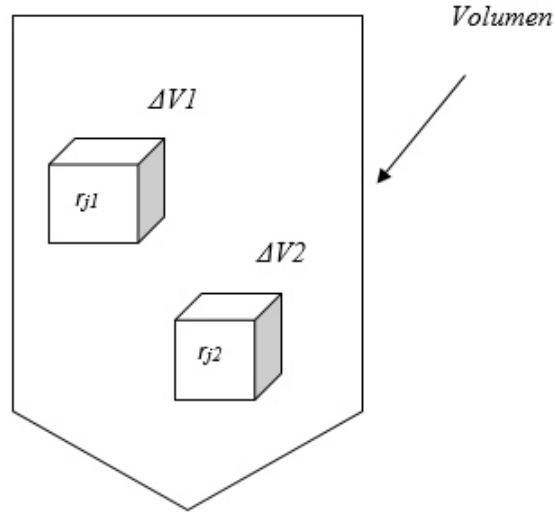


Figura 3.3: División del volumen del sistema V [40].

Puesto que la ecuación anterior se representó en forma de sumatoria con el fin de evaluar todo el volumen del sistema, podemos tomar límites apropiados, es decir $n \rightarrow \infty$ y $\Delta V \rightarrow 0$, podemos representar la ecuación en forma de una integral:

$$G_j = \int^v r_j dv \quad (3.4)$$

Se puede decir de la ecuación anterior que r_j es una función indirecta de la posición, puesto que todas las variables que participan en la reacción como temperatura, presión, concentración etc. Pueden tener diferentes valores en diversos puntos del reactor.

Ahora, sustituimos la ecuación 4 en 1, donde además se asumió que un reactor batch no tiene flujos de entrada ni de salida durante su proceso, es decir $F_{j0} - F_j = 0$.

$$\int^v r_j dv = \frac{dN_j}{dt} \quad (3.5)$$

Reordenando la ecuación nos queda de la siguiente manera:

$$\frac{dN_j}{dt} = \int^v r_j dv$$

Si suponemos que la reacción es homogénea en todo el volumen del sistema o del reactor, de modo que no existe variación en la rapidez de reacción, se puede sacar r_j de la integral y al mismo tiempo se integra dv . Por lo que el balance de moles se reduce a la siguiente ecuación.

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V \quad (3.6)$$

3.1.3 CONVERSIÓN X .

La conversión es un factor importante que se ve involucrada en cualquier proceso químico, de manera que la conversión “ X ” se define como el número de moles de “A” que han reaccionado por mol de “A” alimentado al sistema.

$$X = \frac{\text{moles de A que reaccionaron}}{\text{moles de A alimentados}}$$

A su vez también se cumple, que mientras mayor sea el tiempo de residencia en el reactor, mayor será la conversión de los reactivos en productos. Es por ello, que en los reactores batch o por lotes la conversión X es función del tiempo en que los reactivos permanezcan en el reactor. Así por ejemplo si N_{AO} es el número de moles de A, el número total de moles de A que han reaccionado después de un tiempo t es $[N_{AO}X]$. En consecuencia el número de moles de A que quedan en el reactor después de un tiempo t , N_A , se puede expresar en términos de N_{AO} y X .

$$N_A = N_{AO} - N_{AO}x \quad (3.7)$$

Dónde:

N_A = Moles de A en el reactor en el tiempo t .

N_{AO} = Moles de A alimentados inicialmente en el reactor en $t = 0$.

$N_{AO}X$ = Moles de A que se consumieron en la reacción química.

Factorizando la ecuación anterior.

$$N_A = N_{AO}(1 - x)$$

Sustituyendo la ec. (3.7) en la ec. (3.6), se obtiene la siguiente expresión.

$$r_A V = d \left[\frac{N_{AO}(1 - X)}{dt} \right] \quad (3.8)$$

Derivando la ec. (3.8) respecto al tiempo y recordando que N_{AO} es el número de moles de A que se encuentran inicialmente en la reacción, por lo cual es un valor constante respecto al tiempo.

$$r_A V = \frac{d(N_{AO})}{dt} - \frac{d(N_{AO}X)}{dt} \quad (3.9)$$

$$r_A V = -N_{AO} \frac{dx}{dt} \quad (3.10)$$

La ec. (3.10) representa la ecuación de diseño de un reactor batch en su forma diferencial. Dicha ecuación también puede expresarse de la siguiente manera.

$$-r_A V = N_{AO} \frac{dx}{dt} \quad (3.11)$$

Dónde, el signo negativo (-) indica que los reactivos están desapareciendo y convirtiéndose en productos.

Por otro lado, en el caso de sistemas de reactor por lotes en los que el volumen varía mientras se efectúa la reacción, el volumen suele expresarse en función del tiempo. Es así como a partir de la ecuación (3.11), se obtiene la siguiente expresión:

$$V(dt) = N_{AO} \frac{dx}{-r_A} \quad (3.12)$$

o bien:

$$dt = N_{AO} \frac{dx}{-r_A V} \quad (3.13)$$

Sin embargo, los casos más comunes en reactores batch, son aquellos en el que el volumen no es función del tiempo, razón por la cual la ec. (3.13) se integra con los límites apropiados por el hecho de que la reacción inicia en el tiempo cero (es decir, $t = 0$) y el tiempo requerido para alcanzar una conversión X es:

$$tr = N_{Ao} \int_0^{X(t)} \frac{dx}{(-r_A)V} \quad (3.14)$$

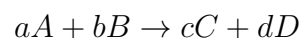
Expresada en términos cinéticos de la concentración se tiene la siguiente ecuación.

$$tr = C_{Ao} \int_0^{X(t)} \frac{dx}{(-r_A)} \quad (3.15)$$

En el caso de los reactores batch, lo más importante es determinar cuánto tiempo se deben dejar los reactivos dentro del reactor para alcanzar una conversión dada X . A partir de la ec. (3.15) se puede obtener el tiempo total del proceso del biodiésel para este caso específico.

3.1.4 ORDEN Y VELOCIDAD DE LA REACCIÓN.

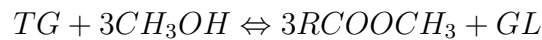
El orden de la reacción se refiere a las potencias que las concentraciones se elevan en la ley de velocidad cinética. Una de las formas más comunes de representar el orden de la reacción en base al reactivo limitante es la siguiente:



$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A^\alpha C_B^\beta$$

La expresión anterior es de primer orden y nos indica que la velocidad de reacción es igual a una constante de velocidad K multiplicado por concentración de los reactivos elevados a sus coeficientes, en este caso α y β .

En algunos casos, obtener la ecuación de velocidad se vuelve un tanto compleja, esto se debe principalmente al tipo, de reacción (reversible o irreversible) y orden de la reacción. En el caso del biodiésel la reacción de transesterificación se compone de tres reacciones consecutivas, donde el triglicérido pasa a diglicérido, luego a monoglicérido y finalmente a glicerol, liberando en cada reacción una molécula de éster metílico. Para facilitar el orden de la reacción del proceso del biodiésel se puede trabajar con una ecuación global, la cual se indica a continuación:



De acuerdo a Pinnarat *et al*, (2008), cada reacción individual tiene una constante de reacción, sin embargo, es posible establecer un tratamiento cinético a la reacción global, donde se simplifican los tres pasos de la reacción involucradas en la transesterificación ignorando los intermediarios para sólo tener parámetros de la reacción en función de la formación de biodiésel, tal y como se muestra en la Ec. anterior.

A partir de dicha ecuación se puede establecer una ecuación de rapidez de primer orden, la cual solo es válida para reacciones que presentan un exceso de alcohol. En este caso, al considerar que la reacción global de la transesterificación es de primer orden, se expresaría de la siguiente forma:

$$-r_A = K C_A \quad (3.16)$$

Donde:

K = Constante de velocidad min.

C_A =Concentración inicial en el reactor en mol.

$$C_A = C_{AO}(1 - x) \quad (3.17)$$

Por lo tanto, sustituyendo C_A de la Ec. (3.17) en la Ec. (3.16).

$$-r_A = KC_{AO}(1-x) \quad (3.18)$$

Lo más importante en un reactor batch es determinar el tiempo de ciclo total de operación, además del tiempo de residencia también se considera el tiempo necesario para llenar y vaciar el reactor, y el tiempo necesario para limpiar el reactor entre lotes. La suma de todos los tiempos involucrados en el proceso sería el tiempo del ciclo total del proceso.

El tiempo que tarda la reacción en la conversión de reactivos en productos se determina mediante la ec. (3.15), en la cual se sustituye la ecuación de velocidad $-r_A$ de ec. (3.18), con lo que se obtiene la siguiente ecuación:

$$tr = C_{Ao} \int_0^{X(t)} \frac{dx}{KC_{AO}(1-x)} \quad (3.19)$$

Suponiendo una conversión del 90 % y a partir de una constante de velocidad K de 0.05333 min obtenida en un trabajo previo realizado por [42], donde estudiaron la cinética de la reacción en un reactor batch para la producción de biodiésel de aceite de palma. Sustituyendo los datos en la ec. (3.19) se tiene:

$$tr = C_{AO} \int_0^{0.90} \frac{dx}{0.0533C_{AO}(1-x)} \quad (3.20)$$

Sacando C_{AO} de la integral se obtiene lo siguiente:

$$tr \frac{C_{AO}}{C_{AO}} \int_0^{0.90} \frac{dx}{0.0533(1-x)} \quad (3.21)$$

$$tr = \int_0^{0.90} \frac{dx}{0.0533(1-x)} = 42min \quad (3.22)$$

Posteriormente, una vez obtenido el tiempo de reacción tr , se procede a determinar el tiempo total del ciclo tc , considerando un tiempo muerto tm de 30 min (tiempo de llenado y vaciado del reactor).

$$tc = tr + tm \quad (3.23)$$

$$tc = 43 + 30 = 73min \quad (3.24)$$

El tiempo total aproximado será de 1.21 hrs.

3.2 REACTOR.

El cálculo del diámetro del reactor se hace en base al volumen total de la mezcla y se determina mediante la siguiente ecuación [43]:

$$D = \sqrt[3]{\frac{4}{\pi}V} \quad (3.25)$$

En este caso, el volumen de producción deseado es 50 litros ($0.05 m^3$) tanto para el biodiésel como el bioetanol. Por lo tanto, se sustituye en la ec. (3. 25) para determinar el valor del diámetro.

$$D = \sqrt[3]{\frac{4}{\pi}(0.05m^3)} = 0.39 \approx 0.40m \quad (3.26)$$

Dónde:

D= Diámetro del reactor (m)

V= Volumen (m3)

Por otro lado, la altura del reactor se determina mediante la siguiente ecuación [44]:

$$H = \frac{4V}{\pi D^2}(1.2) \quad (3.27)$$

Sustituyendo en la ecuación se tiene:

$$H = \frac{4(0.05m^3)}{\pi(0.40m)^2}(1.2) = 0.47m \approx 0.50m \quad (3.28)$$

Donde:

H= Altura del reactor (m)

V=Volumen (m³)

D= Diámetro m

En cuanto a las dimensiones del tanque metóxido, se siguió el mismo procedimiento que se hizo con el reactor para poder determinar su diámetro y altura, el cual es obtenido mediante la ec. 3.25 y 3.27 . En este caso el volumen del metóxido es el 20 % del volumen total del aceite que corresponde a 12 litros (0.012 m³).

$$D = \sqrt[3]{\frac{4}{\pi}(0.012m^3)} = 0.26 m \quad (3.29)$$

Dónde:

D= Diámetro del reactor (m)

V= Volumen (m³)

$$H = \frac{4(0.012m^3)}{\pi(0.40m)^2}(1.2) = 0.37 m \quad (3.30)$$

Donde:

H= Altura del reactor (m)

V=Volumen (m³)

D= Diámetro m

3.2.1 CÁLCULO DEL ESPESOR DEL REACTOR.

Para determinar el espesor del cuerpo cilíndrico del reactor sometido a presión interna, se utilizó la norma ASME VIII División 1 en la Parte UG 27 [45] y el manual de recipientes sometidos a presión del autor Megyesy [46] . Dicho espesor se determina mediante la siguiente ecuación:

$$t = \frac{PR}{SE - 0.6P} + C.A \quad (3.31)$$

Dónde:

t= Espesor de la pared del cilindro (mm)

P= Presión de diseño o presión máxima de trabajo permitida (kg/mm^2)

R= Radio interior (mm)

S= Valor del esfuerzo del material ($11.74kg/mm^2$)

E= Eficiencia de la junta (0.85)

C.A= Margen por corrosión (mm)

3.2.2 PRESIÓN DE OPERACIÓN.

Para poder determinar el espesor del material del cuerpo cilindro, primero es necesario conocer la presión que ejerce la altura del fluido dentro del tanque, la cual se determina mediante la siguiente ecuación:

$$P_h = \rho_{fluido} \times g \times h_{fluido} \quad (3.32)$$

Donde:

P_h =Presión hidrostática (bar)

ρ_{fluido} =Densidad del fluido (Kg/m^3)

g = Gravedad (m/s^2)

El valor de la densidad de la mezcla es de $896 Kg/m^3$ y el de la gravedad es una constante de $9.81 m/s^2$, con una altura de 2 m. Los datos anteriores se sustituyen en la Ec. (3.30).

$$P_h = (896kg/m^3) \times (9.81m/S^2) \times (2m) = 0.1758bar$$

Después es necesario determinar la presión de operación, a la cual estará sometido el recipiente a partir de la siguiente ecuación (3.31), donde de igual forma se sustituye el valor de la presión atmosférica (1.01325 bar) y el de la presión hidrostática que

previamente se calculó.

Así mismo y según el manual de recipientes a presión de Megyesy (1998) es recomendable diseñar los recipientes con una presión mayor a la de operación, la cual se satisface utilizando una presión de diseño de 2.0692 bar.

$$P = (P_{atm} + P_h) + 2.0692bar \tag{3.33}$$

Donde:

P_{atm} = Presión atmosférica (bar)

P_h = Presión hidrostática (bar)

P = Presión de operación (bar)

$$P = (1.01325 + 0.1758) + 2.0692bar = 3.25bar$$

Una vez calculada la presión de operación a la cual estará sometido el reactor, se procede a determinar el espesor del material. Para ello también es necesario conocer las propiedades físicas del material, en este caso para la fabricación de los recipientes el material a utilizar es de Acero inoxidable SA-240-304 y el cual de acuerdo a la norma ASME sección II parte D, tiene las siguientes características. Ver tabla 3.1

Tabla 3.1: Composición nominal del material de construcción.

| Composición nominal | Especificaciones | Tipo / Grado | Esfuerzo de tracción (kg/mm^2) | Esfuerzo de fluencia (kg/mm^2) | Máximo esfuerzo admisible (kg/mm^2) |
|---------------------|------------------|--------------|------------------------------------|------------------------------------|---|
| 18 Cr-8 Ni | SA-240 | 304 | 52.73 | 21.09 | 11.74 |

Por ultimo, se sustituyen los valores correspondiente en la ecuación (3.29). Donde por conveniencia se han realizado algunas conversiones en las unidades para dejar el espesor en mm.

$$t = \frac{(0.03315kg/mm^2)(200mm)}{(11.74kg/mm^2)(0.85) - 0.6(0.03315 kg/mm^2)} + 3mm = 3.66mm \approx 4mm$$

3.3 CÁLCULO DEL FONDO TORRIESFÉRICO.

Se decidió utilizar fondos tipos torriesféricos para el diseño del reactor batch y del tanque metóxido con el objetivo de evitar puntos muertos al momento de realizarse el proceso de mezclado de los reactivos. El Cálculo de las dimensiones del fondo torriesférico se realizó siguiendo la norma DIN-28011 [47]. En la Figura (3.4) se observa la geometría de un fondo torriesférico tipo KLOPPER.

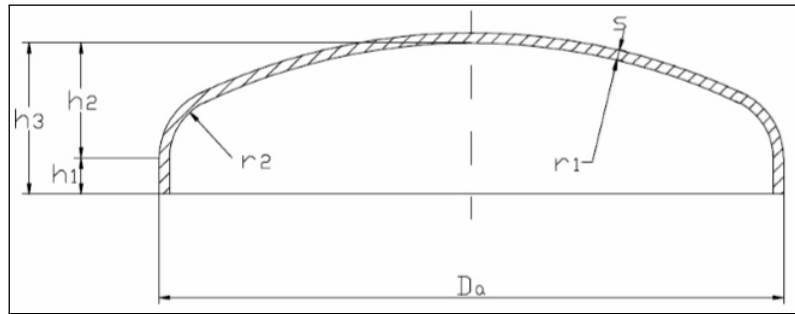


Figura 3.4: Fondo torriesférico tipo KLOPPER [47].

Para determinar las dimensiones del fondo torriesférico, primero es necesario determinar el espesor por presión interna basándonos en la norma ASME VIII División 1 en la Parte UG – 27 y el manual de recipientes sometidos a presión del autor Megyesy (2000). Dicho espesor se determina mediante la siguiente ecuación.

$$t = \frac{0.885PL}{SE - 0.1P} + C.A \quad (3.34)$$

Dónde:

t= Espesor de la pared del cilindro (mm)

P= Presión de diseño o presión máxima de trabajo permitida (kg/mm^2)

L= Radio interior (mm)

S= Valor del esfuerzo del material ($11.74kg/mm^2$)

E= Eficiencia de la junta (0.85)

C.A= Margen por corrosión (mm)

Después al igual que para determinar el espesor del reactor, se sustituyen los valores en la ecuación (3.32).

$$t = \frac{0.885(0.03315kg/mm^2)(200mm)}{(11.74kg/mm^2)(0.85) - 0.1(0.03315kg/mm^2)} + 3mm = 3.49mm \approx 4mm$$

Posteriormente se determinan las dimensiones del fondo torriesférico mediante las siguientes relaciones de la norma DIN-28011.

Tabla 3.2: Relaciones geométricas según la norma DIN-28011.

| | |
|------------------------|--|
| $r_1 = D_a$ | $h_1 = 3.5 \times S$ |
| $r_2 = 0.1 \times D_a$ | $h_2 = 0.1935 \times D_a - 0.455 \times S$ |
| | $h_T = h_1 + h_2$ |

Donde:

r=Radios de curvatura cm.

h= Altura en cm.

S= Espesor del material en mm.

Da= Diámetro exterior del tanque en cm.

h_t =Altura total del fondo torriésferico cm.

En este caso el diámetro del reactor es de 40 cm, por lo que:

$$r_1 = 40cm$$

$$r_2 = 4cm$$

El espesor del material, previamente determinado es de 4 mm, de ahí que la altura sea:

$$h_1 = 3.5 \times 4mm = 14mm = 1.4cm$$

$$h_2 = (0.1935 \times 40cm) - (0.455 \times 0.4cm) = 7.55cm \approx 7.6cm$$

Por último, la altura total del fondo torriésferico es:

$$h_T = (1.4 + 7.6)cm = 9cm$$

3.4 DECANTADOR

Un decantador es un tanque que se utiliza para separar líquidos de diferentes densidades. En un decantador se formarán más de una fase, en la fase inferior se sedimentarán los fluidos más densos, quedando los fluidos con menor densidad en la fase superior, por ejemplo, dicho fenómeno es posible observarlo en el proceso de decantación del biodiésel, donde después de un tiempo determinado de 24 horas, es posible apreciar la separación de fases, quedando el glicerol en la parte inferior y el biodiésel en la zona superior.

Por consiguiente, los decantadores generalmente están diseñados para su funcionamiento en procesos continuo, sin embargo, para el diseño de procesos por lotes (batch) se aplican los mismos principios del proceso continuo, por lo que el diseño de un decantador no sería un problema. Puesto que el volumen producido en reactor es el mismo que se transferirá al tanque decantador, las dimensiones en cuanto a diámetro y altura del cuerpo cilindro del decantador son prácticamente las mismas, por lo cual se siguió el mismo procedimiento aplicado a las dimensiones del cuerpo del reactor.

Para ello primero se determina el diámetro y posteriormente la altura como se observa a continuación.

$$D = \sqrt[3]{\frac{4}{\pi}V} \quad (3.35)$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4}{\pi}(0.05m^3)} = 0.39 \approx 0.40m \quad (3.36)$$

Dónde:

D= Diámetro del reactor (m)

V= Volumen (m³)

Por otro lado, la altura del reactor se determina mediante la siguiente ecuación:

$$H = \frac{4V}{\pi D^2}(1.2) \quad (3.37)$$

$$H = \frac{4(0.05m^3)}{\pi(0.40m)^2}(1.2) = 0.47m \approx 0.50m \quad (3.38)$$

Donde:

H= Altura del reactor (m)

V=Volumen (m³)

D= Diámetro m

Factor de seguridad = 1.2

En relación con el fondo del decantador, se decidió utilizar un fondo tipo cónico con el objetivo de que el glicerol al ser más denso se precipite en el fondo del decantador.

Con ello también permitirá drenar su contenido con mayor facilidad.

3.5 AGITADORES.

El mezclado o agitación de los fluidos es una disciplina de la mecánica de fluidos. La agitación de los fluidos se utiliza para acelerar los procesos y lograr una mayor uniformidad de la concentración y temperatura, facilitar las reacciones químicas y llevar a cabo el contacto con múltiples fases. Por otro lado, el tipo de agitación depende del agitador y puede clasificarse de acuerdo al ángulo que forman las aspas

de los agitadores con respecto al plano de rotación [48] . En la figura 3.5 se observan los patrones de las direcciones de flujo axial y radial respectivamente.

- **Agitadores de flujo axial:** Estos agitadores se caracterizan por formar un ángulo menor de 90° con respecto al plano de rotación y el flujo axial se refiere a la mezcla de materiales que pasan por un punto dado en instantes de tiempos diferentes y como consecuencia, esto conduce a que se genere una retro mezcla. Dentro de los agitadores de flujo axial, se pueden encontrar del tipo hélice marina, turbinas de aspas inclinadas, agitadores helicoidales y agitadores de hojas.
- **Agitadores de flujo radial:** Estos agitadores forman un ángulo de 90° con respecto al plano de rotación y el flujo radial se produce entre los elementos de fluido que pasan por un punto dado al mismo tiempo, y dentro de los agitadores más comunes se encuentran turbinas o agitadores de ancla.

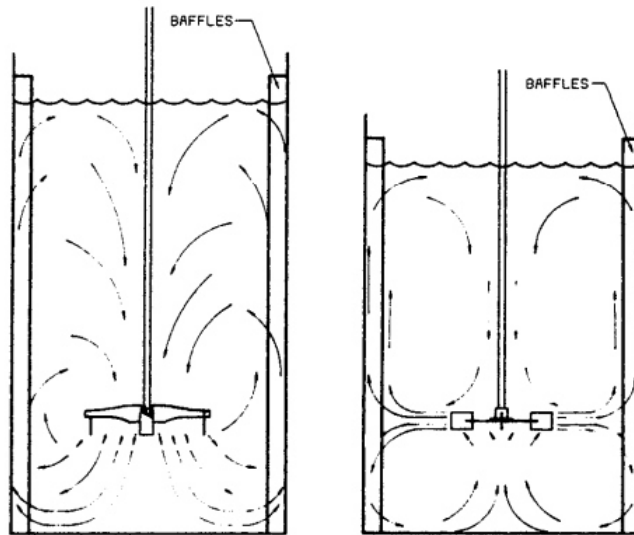


Figura 3.5: Configuración típica de un flujo axial y radial respectivamente [48]

En la Figura 3.6 y 3.7 se presentan algunos ejemplos de los tipos de agitadores utilizados para el flujo axial y radial.

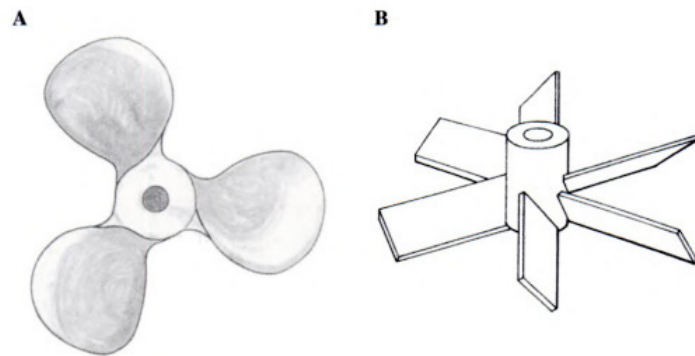


Figura 3.6: Agitadores de tipo hélice: A) Hélice marina con tres aspas, B) Agitador de hélices inclinadas con seis aspas [41].

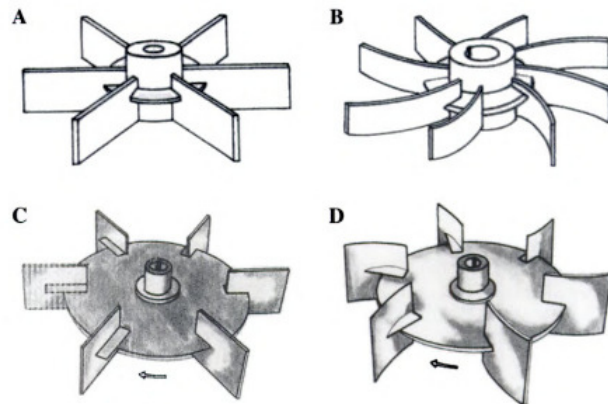


Figura 3.7: Agitadores tipos turbinas: A) Turbina con seis aspas, B) Tabina con ocho aspas curvas, C) Turbina con seis aspas planas montadas sobre un disco, D) Turbina con seis aspas curvas montadas sobre un disco [41].

Es por ello que la agitación en muchos de los procesos de la industria química, juegan un rol importante, con el objetivo de asegurar una mayor conversión de los reactivos en productos. Por lo general los líquidos se agitan con mayor frecuencia en tanques con una geometría cilíndrica acoplados a un eje vertical el cual es accionado por un motor. En la figura 3.8 se observa un tanque con un sistema de agitación y sus componentes [41].

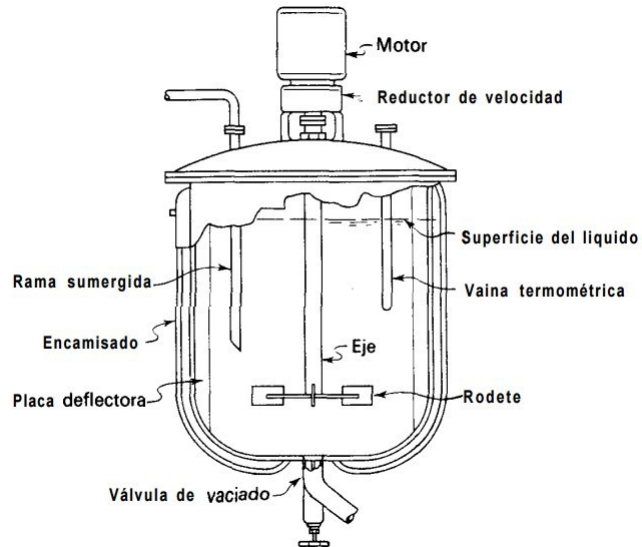


Figura 3.8: Tanque típico con sistema de agitación [48].

3.5.1 DISEÑO DEL AGITADOR.

Como punto de partida para resolver los problemas de agitación, generalmente se suelen utilizar agitadores de tipo turbina, en la Figura (3.9) se observan las dimensiones óptimas de un agitador dentro de un reactor [49].

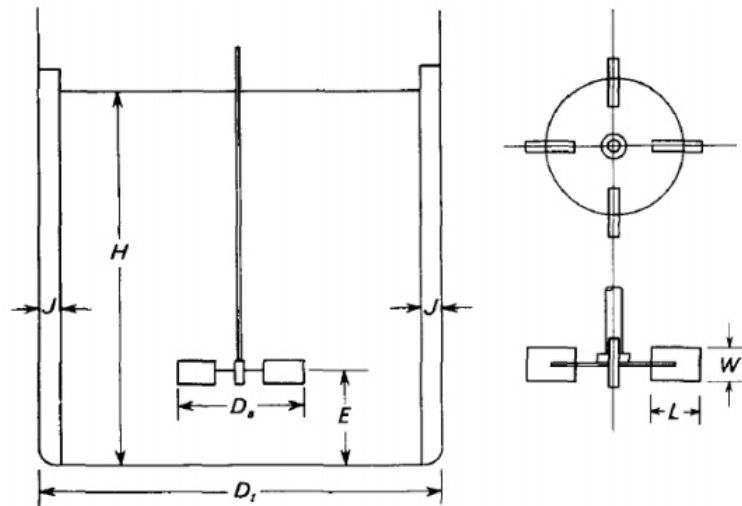


Figura 3.9: Medidas de un agitador tipo turbina [48].

Es por ello que para el diseño del agitador se decidió utilizar una turbina con seis aspas montada sobre un disco o también conocida como turbina Rushton (Figura (3.10)). Este tipo de turbina es ampliamente recomendada para líquidos de baja a media viscosidad, que a su vez induce a un flujo radial dentro del reactor [9]. En la Figura 3.11 se observa los rangos de viscosidades para diferentes agitadores.

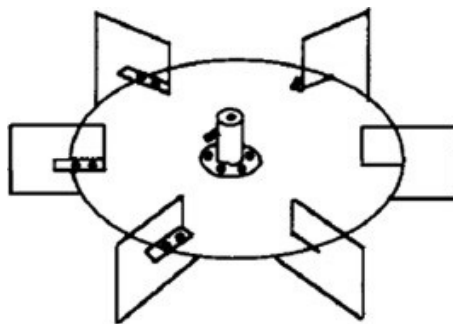


Figura 3.10: Turbina tipo Rushton con seis palas montadas sobre un disco [9].

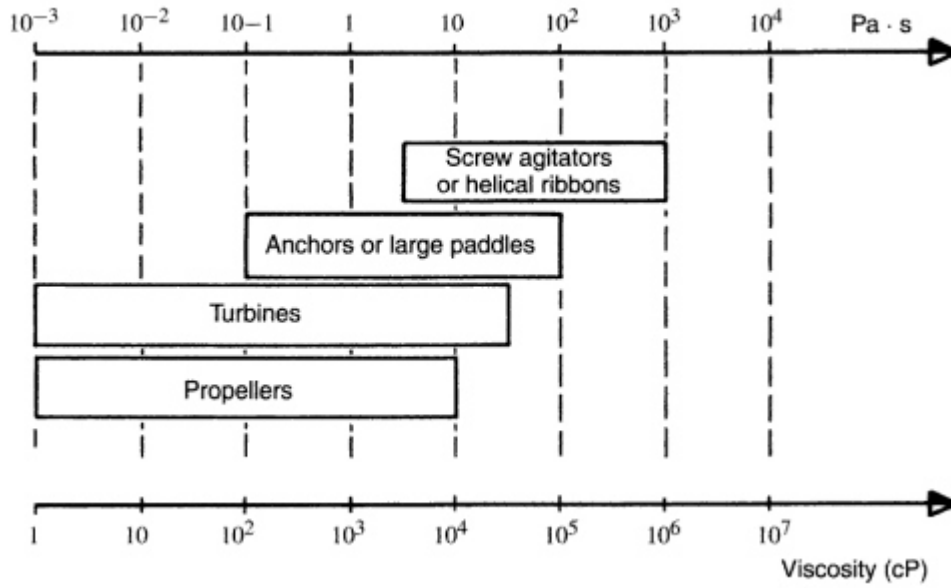


Figura 3.11: Rango de viscosidades para varios tipos de agitadores [41].

Para el cálculo de las dimensiones del agitador tipo Rushton se utilizaron las siguientes relaciones mostradas en la Figura (3.12).

$$\frac{Da}{Dt} = \frac{1}{3} \quad \frac{H}{Dt} = 1 \quad \frac{J}{Dt} = \frac{1}{12}$$

$$\frac{E}{Dt} = \frac{1}{3} \quad \frac{W}{Da} = \frac{1}{5} \quad \frac{L}{Da} = \frac{1}{4}$$

Figura 3.12: Proporciones típicas para el cálculo de un agitador tipo turbina [50].

Dónde:

Da= Diámetro del agitador (cm)

Dt= Diámetro del tanque reactor (cm)

W= Ancho de las palas (cm)

L= Largo de las palas (cm)

Dpl= Diámetro de la placa circular del agitador (cm)

E= Distancia entre la parte inferior del tanque al centro de la turbina (cm)

J= Ancho de los deflectores (cm).

De acuerdo a los cálculos realizados en el apartado de reactor, se tiene un Diámetro igual a 100 cm, por lo tanto, en base a las relaciones de la Figura 3.12, se realizará el diseño del agitador.

El diámetro del agitador se obtiene despejando “Da” y se tiene que:

$$Da = \frac{Dt}{3} = \frac{40cm}{3} = 13.33cm \quad (3.39)$$

La distancia entre la parte inferior del tanque al centro de la turbina se obtiene despejando “E” y se tiene que

$$E = Da = 13.33cm \quad (3.40)$$

Por otra parte, para el cálculo del ancho y alto de las paletas se hace despejando “W” y “L” respectivamente.

$$W = \frac{Da}{5} = \frac{13.33cm}{5} = 2.66cm \quad (3.41)$$

$$L = \frac{Da}{4} = \frac{13.33cm}{4} = 3.33 \quad (3.42)$$

El cálculo de la placa circular que soporta las palas, se hace realizando la siguiente operación.

$$D_{pl} = D_a - L = (13.33cm - 3.33cm) = 10cm \quad (3.43)$$

Por último, el espesor de la placa circular se determina mediante [51]:

$$x = 0.035 \times D_a = 0.035 \times 13.33cm = 0.46cm \quad (3.44)$$

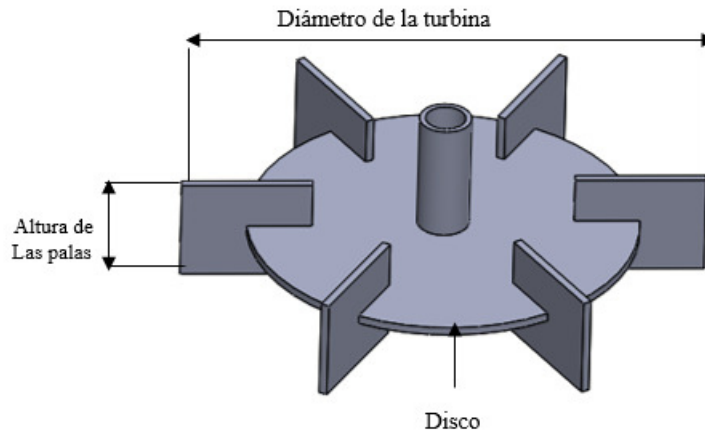


Figura 3.13: Resultados del diseño de la turbina tipo Rushton para el tanque reactor.

En el proceso de la agitación en los fluidos de bajas viscosidades a menudo se desarrolla una trayectoria de flujo tipo remolino en las paredes del recipiente donde se lleva a cabo el proceso de agitación. Este efecto suele ser indeseable debido a que se atrapa aire y se desarrolla un vórtice considerable, lo que a su vez ocasiona oleadas y otros efectos perjudiciales, en especial, cuando se opera a velocidades altas [49].

En la Figura 3.14 se observa el efecto que provoca el no tener deflectores en un tanque agitado. Es por ello que para obtener una buena agitación y evitar efectos indeseables en el proceso de agitación, se suelen instalar placas deflectoras verticales perpendiculares a la pared del tanque con el propósito de reducir el flujo tangencial en las paredes del recipiente. Por lo general el número de deflectores es 4 con una separación de 90° . Por otro lado, para agitadores tipo turbina como es el caso de

este trabajo, la anchura del deflector no debe ser mayor a 1/12 del diámetro del agitador.

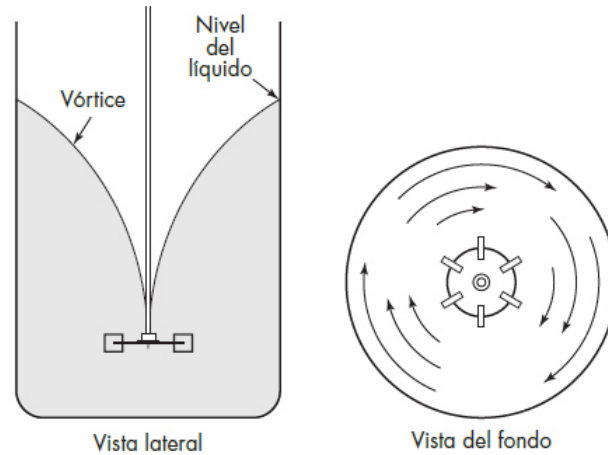


Figura 3.14: Patrón de flujo típico para impulsores de flujo axial o radial en un Tanque sin deflectores [52].

Debido a lo anterior, para la presente investigación se propone el uso de 4 deflectores con el objetivo de evitar problemas de agitación.

El cálculo de las dimensiones de las placas deflectoras se llevó acabo realizando las siguientes operaciones:

Despejando “J” de las relaciones de la figura 3.9 se obtiene la anchura de la placa deflectoras mediante la siguiente ecuación:

$$J = \frac{Dt}{12} = 8.33cm \quad (3.45)$$

Por último, se deja un espacio entre la placa deflectoras y el tanque, la cual se calcula con la siguiente relación:

$$\frac{F}{Dt} = 0.2 \quad (3.46)$$

Despejando “F” y sustituyendo.

$$F = Dt \times 0.02 = 100 \times 0.02 = 2cm \quad (3.47)$$

En la tabla siguiente se hace un resumen de los cálculos de las dimensiones del agitador.

Tabla 3.3: Parámetros geométricos de la configuración estándar del agitador.

| Parámetros | Valor |
|-------------------------------|----------------------------------|
| Diámetro del tanque | $D_t = 40cm$ |
| Diámetro del agitador | $D_a = D_T/3 = 13.33 \text{ cm}$ |
| Distancia inferior | $E=D_a=13.13 \text{ cm}$ |
| Longitud de la paleta | $L=D_a/ 4= 3.33 \text{ cm}$ |
| Altura de la paleta | $W= D_a/ 5 = 2.66 \text{ cm}$ |
| Diámetro de la placa circular | $D_{pl} = 3D_a/ 4 = 10$ |
| Espesor del disco | $x = 0.035 \times D_a = 0.46cm$ |

3.6 MOTOR.

3.6.1 SELECCIÓN Y CÁLCULO DE LA POTENCIA DEL MOTOR.

Un parámetro importante en el diseño de agitadores es la potencia necesaria para poder accionar el mecanismo de agitación. Dicho parámetro nos es posible determinarlo teóricamente, sin embargo, es posible determinarlo mediante correlaciones que involucran números adimensionales como el Np (Número de potencia) y el número de Reynolds (Re) el cual relaciona las fuerzas de inercias y viscosas de los fluidos [53].

Para determinar la potencia consumida por el agitador dentro del reactor, primero se debe determinar el número de Reynolds, no sin antes determinar la densidad promedio de la mezcla. Se determina la densidad y viscosidad promedio debido a que dentro del reactor se tendrán dos fluidos que corresponde al aceite y al metóxido

para el proceso de transesterificación.

En primera instancia determinaremos la masa del aceite y del metanol con la siguiente ecuación y los siguientes datos:

$$m_{aceite} = \text{Masa del aceite (Kg)}$$

$$m_{metanol} = \text{Masa del metanol (Kg)}$$

$$\rho_{aceite} = 920 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{metanol} = 792 \text{ kg/m}^3$$

$$V_{aceite} = 0.05 \text{ m}^3$$

$$V_{metanol} = 0.01125 \text{ m}^3$$

$$m_{aceite} = \rho V \tag{3.48}$$

$$m_{metanol} = \rho V \tag{3.49}$$

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores se obtiene la masa:

$$m_{aceite} = \left(920 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 0.05 \text{m}^3\right) = 46 \text{kg}$$

$$m_{metanol} = \left(792 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 0.01125 \text{m}^3\right) = 8.91 \text{kg}$$

Después de haber obtenida la masa de los componentes de la mezcla se determina la densidad promedio mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_M = \frac{\sum m}{\sum V}$$

$$\rho_M = \frac{m_{aceite} + m_{metanol}}{V_{aceite} + V_{metanol}} \tag{3.50}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene la densidad promedio de la mezcla:

$$\rho_m = \frac{46kg + 8.91kg}{0.05m^3 + 0.01125m^3} = 896.48kg/m^3$$

Donde:

ρ_m =Densidad promedio de la mezcla (kg/m³)

m= Masa de la mezcla (kg)

V= Volumen de la mezcla (m³)

Para el cálculo de la potencia requerida, en primera instancia es necesario determinar el número de Reynolds mediante la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad (3.51)$$

Dónde:

D=Diámetro del agitador (m)

N=Velocidad rotacional de la agitación (rpm)

ρ =Densidad del fluido (Kg/m³)

μ =Viscosidad del fluido (Pa-s)

Puesto que son dos agitadores a utilizar, en la tabla siguiente se muestran los valores necesarios para determinar el número de Reynolds NRe.

Tabla 3.4: Parámetros para el cálculo del número de Reynolds “NRe”

| Parámetros | Transesterificación | Metóxido | Bioetanol |
|----------------------------|---------------------|----------|-----------|
| Densidad kg/m^3 | 896.48 | 792 | 1060 |
| Viscosidad $N.s / m^2$ | 0.0301 | 0.00059 | 0.001074 |
| Velocidad rotacional rpm | 400 | 200 | 150 |
| Diámetro del agitador m | 0.1333 | 0.086 | 0.1333 |

Primero se procede a determinar el N_{Re} del reactor de transesterificación y fermentación:

$$N_{Re} = \frac{(0.1333m)^2(400rpm)(896.48kg/m^3)}{0.0301N.s/m^2} \times \left(\frac{N}{kg.m/s^2} \times \frac{1min}{60s} \right) \quad (3.52)$$

$$N_{Re} = 3512.25$$

$$N_{Re} = \frac{(0.1333m)^2(150rpm)(1060kg/m^3)}{0.001074N.s/m^2} \times \left(\frac{N}{kg.m/s^2} \times \frac{1min}{60s} \right) \quad (3.53)$$

$$N_{Re} = 43843.16$$

Después se determina el N_{Re} del reactor metóxico:

$$N_{Re} = \frac{(0.086m)^2(200rpm)(792kg/m^3)}{0.00059N.s/m^2} \times \left(\frac{N}{kg.m/s^2} \times \frac{1min}{60s} \right) \quad (3.54)$$

$$N_{Re} = 33093$$

Una vez obtenido el número de Reynolds, es posible determinar el número de potencia N_p mediante la figura 3.15, para posteriormente poder calcular la potencia requerida por el agitador.

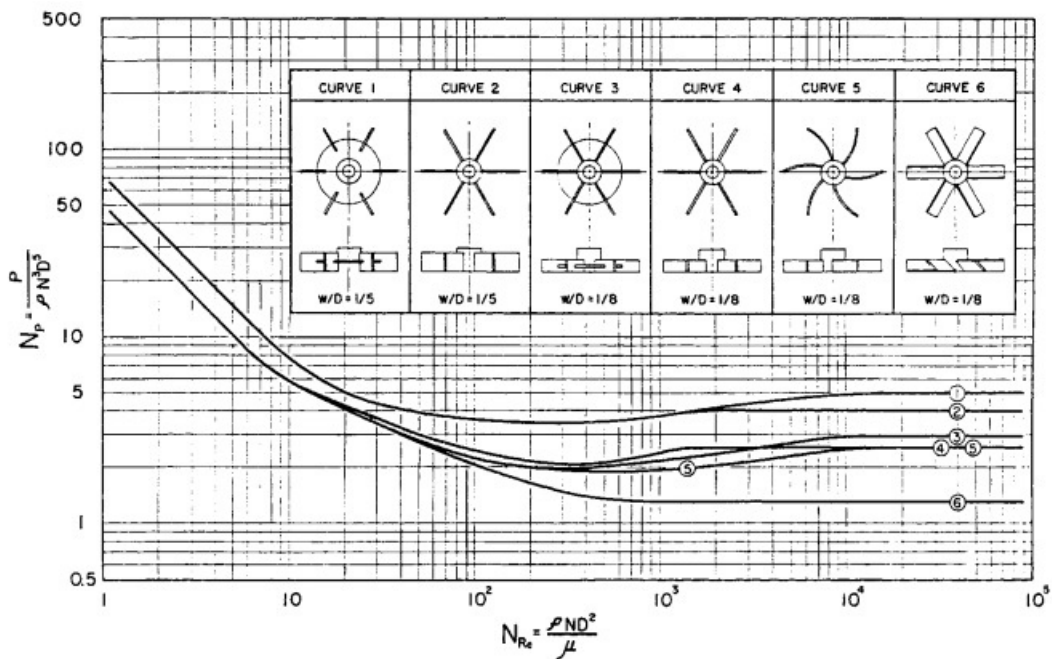


Figura 3.15: Numero de potencia adimensional en función del número de Reynolds en un tanque agitado para diferentes agitadores [52].

En este caso y para ambos agitadores se seleccionó un $N_p=5$, esto es de acuerdo al número de Reynolds de cada uno, los cuales corresponden a la curva 1 de la Figura 3.15.

Por último, el consumo de potencia P de un agitador se describe por el número de potencia NP que depende de las propiedades del fluido y de los parámetros geométricos del dispositivo mezclador [54]. El cual puede expresarse por:

$$Pa = \frac{N_P \rho N^3 D^5 n_b^z}{g} \quad (3.55)$$

Dónde:

P = Potencia (Watts)

N_P = Número de potencia

ρ = Densidad del fluido (Kg/m^3)

N = Velocidad rotacional de agitación (rps)

D_a = Diámetro del agitador (m)

n_b =Número de palas

g = Gravedad (m/s^2)

z = Rango entre 0.5-0.8

Para el reactor del proceso de transesterificación se tiene que:

$$Pa = \frac{5 \times (400rpm)^3 (896.48kg/m^3) (0.133m)^5 (6)^{0.7}}{9.81m/s^2} \times \left(\frac{1min}{60^3s} \times \frac{9.81N}{1kg} \right) \quad (3.56)$$

$$P = 193.73W \approx 0.3hp$$

Para el proceso de fermentación, se cumple que a números de Reynolds en flujo turbulento se elige un $NP=5.2$

$$Pa = \frac{5.2 \times (150)^3 (1060kg/m^3) (0.133m)^5 (6)^{0.7}}{9.81m/s^2} \times \left(\frac{1min}{60^3s} \times \frac{9.81N}{1kg} \right) \quad (3.57)$$

$$Pa = 12.56W$$

Por consiguiente, y para el reactor metóxido se tiene:

$$P = \frac{5 \times (200rpm)^3 (792kg/m^3) (0.086m)^5 (6)^{0.7}}{9.81m/s^2} \times \left(\frac{1min}{60^3s} \times \frac{9.81N}{1kg} \right) \quad (3.58)$$

$$P = 3W$$

En la Tabla 3.5 se muestra en un resumen del los resultados de la potencia requerida para cada proceso.

Tabla 3.5: Resultados de la potencia requerida del agitador por cada proceso.

| Proceso | Potencia (Watts) |
|---------------------|------------------|
| Metóxido | 193.73 |
| Transesterificación | 12.56 |
| Fermentación | 3 |

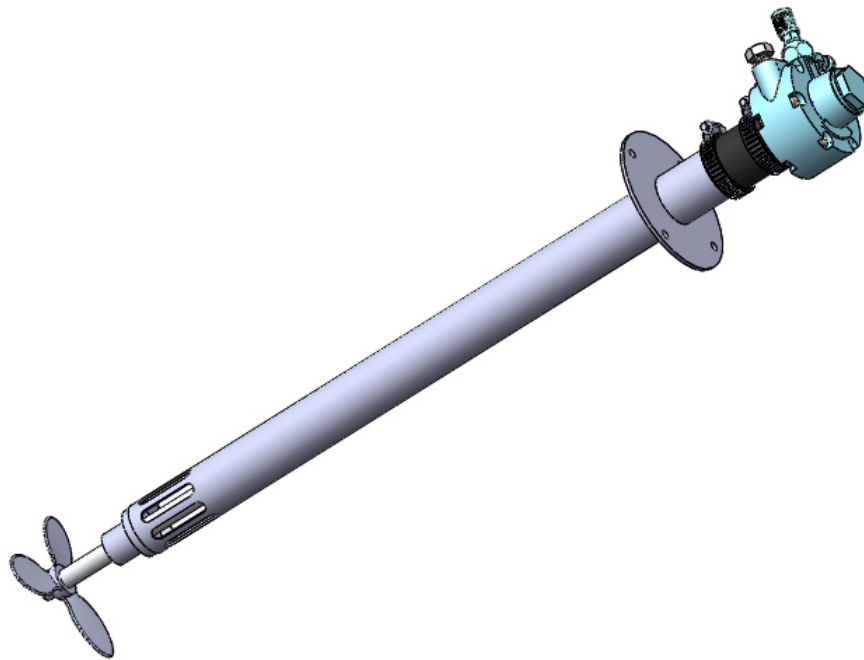


Figura 3.16: Dibujo CAD del agitador neumático de la marca GRACO.

3.7 RESISTENCIAS.

3.7.1 CÁLCULO Y SELECCIÓN DE LA RESISTENCIAS.

Debido a que el proceso es endotérmico, se eligió como elemento calefactor a una resistencia eléctrica de inmersión, para satisfacer la necesidad de elevar la temperatura de los 50 litros de aceite de cocina a procesar hasta los 60 °C en un tiempo de 30 minutos.

Este aumento de temperatura se da a presión atmosférica constante. Para efectos de cálculo, se realizó las siguientes consideraciones:

- La temperatura inicial del aceite reciclado pre-tratado es 20°C.
- En el periodo de 30 minutos requerido para elevar la temperatura a 60°C; se considera despreciable tanto el calor generado por el trabajo técnico sobre el fluido (agitación) como el calor perdido por las paredes del reactor hacia el ambiente.
- Para líquidos y sólidos se cumple que los calores específicos a presión C_p y volumen C_v constantes son aproximadamente iguales $C_p \approx C_v$ y dependen únicamente de la temperatura.

Por lo tanto, la potencia eléctrica de la resistencia Q viene dada por la siguiente fórmula:

$$Q = \frac{m}{t} C_p \Delta T \quad (3.59)$$

Donde:

V= Volumen lt

ρ = Densidad kg/lt

C_p = Calor específico del aceite (Kcal / kg °C)

T=Tiempo de calentamiento (min)

Q=Potencia eléctrica kw

Para efectos de este cálculo, se tomó un valor de calor específico del aceite de cocina usado de ($C_p = 0.47 \text{ kcal} / \text{kg} \text{ } ^\circ\text{C}$). El valor de la densidad es de $0.896 \text{ kg} / \text{lbs}$, con un volumen de 50 lbs . Sustituyendo los valores en la Ec. (3.51) se tiene:

$$Q = \frac{50 \text{ l} \times 0.896 \text{ kg/l}}{30 \text{ min}} \times 0.47 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \times (60 - 20)^\circ\text{C} = 28.074 \text{ Kcal/min} \quad (3.60)$$

$$\dot{Q} = 28.074 \text{ Kcal/min} \approx 1.95 \text{ kW}$$

Razón por la cual se decidió utilizar una resistencia comercial de 2000 Watts de potencia, la cual presenta como característica geométrica de diseño en forma tubular de inmersión en tapón de 2" NTP de 20 cm de largo con un voltaje de conexión de 120 V con caja de protección anti-explosiva (Garantiza la seguridad del proceso) monofásica.



Figura 3.17: Resistencia eléctrica de inmersión monofásica de 2000 W.

3.8 TUBERÍAS Y SISTEMA DE VÁLVULAS.

Puesto que es una producción a pequeña escala de 50 litros, se decidió utilizar una tubería de acero inoxidable de 1/2 " (ID 15.79 mm). A partir de dicha selección y en base al diámetro interno de la tubería, fue posible determinar la velocidad del fluido dentro de la tubería, así como su caudal volumétrico que posteriormente sirvió para determinar la potencia de la bomba. En este análisis y para simplificar los cálculos, no se consideran pérdidas por fricción del fluido con la tubería.

Iniciaremos nuestro análisis determinando la velocidad a partir del teorema de Torricelli mostrado en la ec. 3.59, dicho teorema es una aplicación del principio de Bernoulli, que parte de un balance de energía dada por la primera ley de la termodinámica y estudia el flujo de un líquido contenido en un recipiente a través de un pequeño orificio bajo la acción de la gravedad, tal y como se ha diseñado nuestro prototipo [55] y [56].

$$v = \sqrt{2gh} \quad (3.61)$$

Donde:

v = Velocidad a la salida del recipiente

g = Aceleración de la gravedad

h = Altura del líquido o fluido.

En este caso el cálculo de la velocidad se realizó tanto para el reactor como para el tanque metóxido. Donde se consideró tomar la máxima altura del líquido en el recipiente del reactor o según corresponda el caso. La altura del reactor es de 0.68 m.

■ Reactor Principal

$$v = \sqrt{2 \times 9.81 \frac{m}{s^2} \times 0.68m} = 3.6526 \frac{m}{s}$$

Una vez obtenida la velocidad a la cual circula el fluido a través de la tubería del reactor, se determina el caudal volumétrico que circula a través de ella.

$$Q = A \times v \quad (3.62)$$

o

$$Q = \frac{\pi D^2}{4} v \quad (3.63)$$

El diámetro interno de la tubería es de 0.0157 m. Dato que se sustituye en la ec. 3.61 con el valor de la velocidad previamente obtenido.

$$Q = \frac{\pi \times (0.0157m)^2}{4} \times (3.6526 \frac{m}{s}) = 0.00071605 \frac{m^3}{s} = 0.71605 \frac{l}{s}$$

▪ **Tanque metóxido.**

Para determinar la velocidad y el caudal volumétrico se realiza el mismo procedimiento aplicado en el apartado del reactor, sólo que en este caso la altura del fluido es de 0.36 m.

Sustituyendo en las ec. 3.59 y 3.61.

$$v = \sqrt{2 \times 9.81 \frac{m}{s^2} \times 0.36m} = 2.657 \frac{m}{s}$$

$$Q = \frac{\pi \times (0.0157m)^2}{4} \times (2.657 \frac{m}{s}) = 0.000521 \frac{m^3}{s} = 0.521 \frac{l}{s}$$

Posteriormente se determinó el N_{Re} tomando en cuenta la viscosidad y densidad de cada fluido (metóxido, biodiésel y bioetanol).

$$R_e = \frac{\rho D v}{\mu} \quad (3.64)$$

Donde:

ρ =Densidad del fluido (Kg/m³)

D=Diámetro de la tubería (m)

v =Velocidad del fluido (m/s)

Viscosidad del fluido (Kg/m . s)

El número de Reynolds del biodiésel a la salida del reactor principal es el que se determina a continuación. Los datos de densidad y viscosidad para todos los casos fueron tomados de la literatura.

$$R_e = \frac{896.48 \frac{kg}{m^3} \times 0.0157m \times 3.6526 \frac{m}{s}}{0.0301 \frac{kg}{m.s}} = 1781.708$$

Número de Reynolds del metóxido.

$$R_e = \frac{792 \frac{kg}{m^3} \times 0.0157m \times 2.657 \frac{m}{s}}{0.00059 \frac{kg}{m.s}} = 56349.338$$

Por último y como resultado del diseño del prototipo, en la figura 3.18 se muestra el diseño CAD realizado en el software de diseño *SolidWorks*. El prototipo consta de 3 recipientes, cuya función es para proceso de producción del metóxido, biodiesel y decantación.

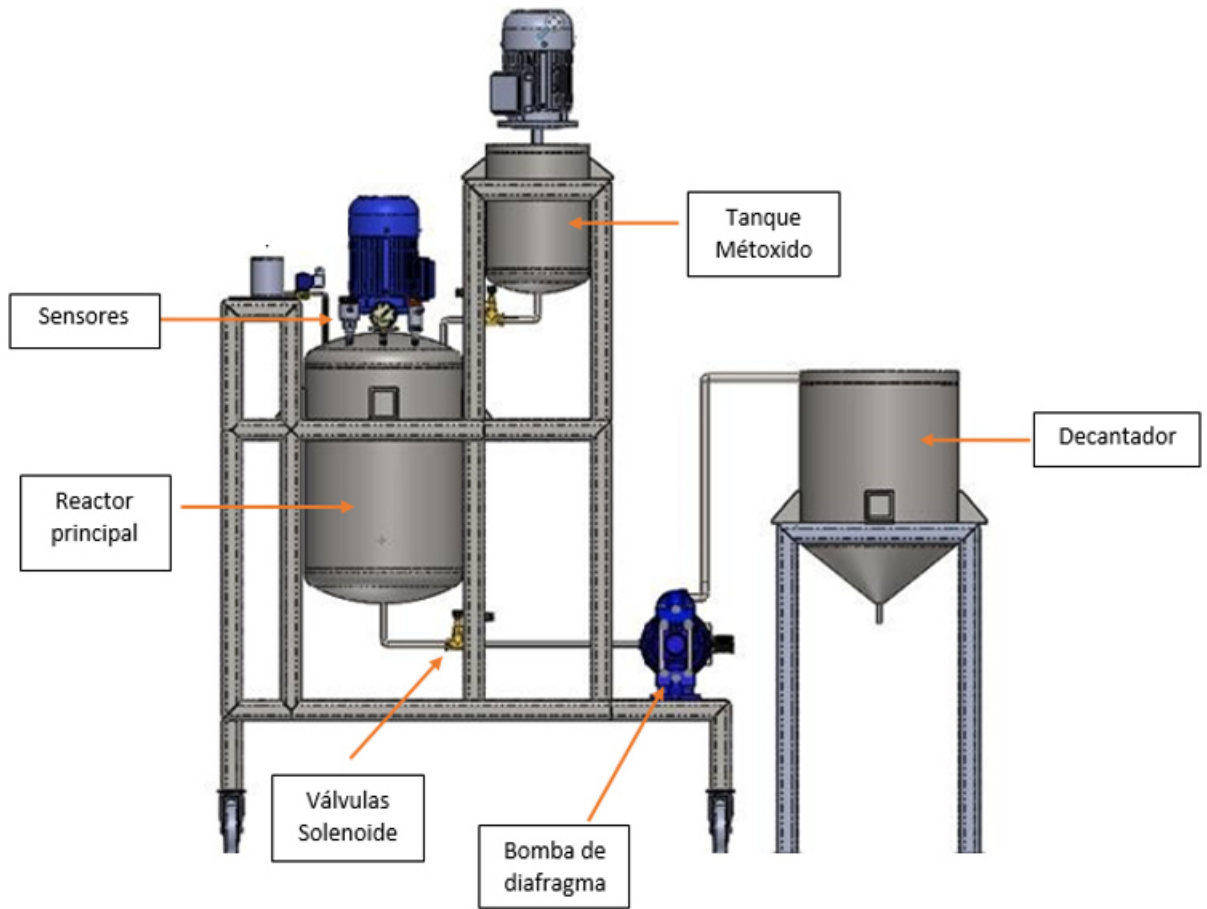


Figura 3.18: Vista frontal del diseño CAD del prototipo.

CAPÍTULO 4

CONSTRUCCIÓN Y PRUEBAS DE
FUNCIONAMIENTO.

4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y SIMULACIÓN DE PROCESOS.

Con el fin de obtener una matriz de experimento que se puedan llevar a cabo en el prototipo construido, se decidió realizar un diseño de experimentos (DOE) a partir de las variables que más influyen en el proceso de transesterificación. El DOE se ejecutó en el software estadístico *Statgraphics Centurion*. Las variables que más influencia tienen en la conversión de reactivos a productos, se han seleccionado en base a la literatura. El DOE se realizó con un diseño factorial de 2^2 evaluados en dos niveles (bajo y alto). La variable de respuesta para el proceso de transesterificación fue la conversión de triglicéridos a biodiésel (% de methyl ester). Según Yuan et al; [57] las variables que afectan en la conversión del biodiésel y las seleccionadas para este diseño de experimentos, son las mostradas en la tabla siguiente:

Tabla 4.1: Rangos experimentales y niveles de las variables independientes.

| Variables | Rango y niveles | |
|---|-----------------|------|
| | Bajo | Alto |
| Relación molar metanol/aceite. | 3:1 | 12:1 |
| Concentración de catalizador (% en peso). | 0.2 | 1.2 |
| Temperatura (°C) | 50 | 65 |

4.2 RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.

Análisis de varianza (ANOVA): Con el objeto de evaluar la diferencia de medias que existe entre las variables independientes, se decidió realizar un ANOVA. La tabla ANOVA particiona la variabilidad de % Conversión del biodiésel en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística

de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 1 efecto tiene una valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0 %.

El estadístico R^2 ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es de 92.8343 %. El error estándar estimado, muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.608768. El error medio absoluto (MAE) es de 0.307616.

Tabla 4.2: Análisis de varianza (ANOVA) del diseño factorial 2^2

| Fuente | Suma de cuadrado | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
|----------------|------------------|----|----------------|---------|---------|
| A: RMA | 71.7978 | 1 | 71.7978 | 193.74 | 0.0431 |
| B: Catalizador | 0.0154338 | 1 | 0.0154338 | 0.04 | 0.8450 |
| C: Temperatura | 0.264337 | 1 | 0.264337 | 0.71 | 0.4307 |
| AA | 0.434268 | 1 | 0.434268 | 1.17 | 0.3206 |
| AB | 0.00125 | 1 | 0.00125 | 0.00 | 0.9556 |
| AC | 0.91125 | 1 | 0.91125 | 2.46 | 0.1679 |
| BB | 0.91125 | 1 | 0.434254 | 1.17 | 0.3206 |
| BC | 0.21125 | 1 | 0.21125 | 0.57 | 0.4788 |
| CC | 2.14934 | 1 | 2.14934 | 5.80 | 0.0527 |
| Error total | 2.22359 | 6 | 0.370598 | | |
| Total (corr.) | 77.5775 | 15 | | | |

Los resultados obtenidos en el ANOVA del diseño factorial indicaron que la variable altamente significativa es la relación molar metanol/aceite (RMA).

La influencia estadística significativa de cada variable independiente puede ser observada en el diagrama de Pareto, este diagrama muestra cada uno de los efectos estimados en orden decreciente de magnitud. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado. La línea vertical puede utilizarse para juzgar cuales son los efectos estadísticamente más significativos. Cualquier barra que se extienda más allá de la línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con un 95% en nivel de confianza. En este caso, la relación molar metanol/aceite fue la variable que estadísticamente tiene una incidencia más significativa. El efecto mostrado en el diagrama concuerda con lo mencionado por algunos autores en la literatura [58] y [59].

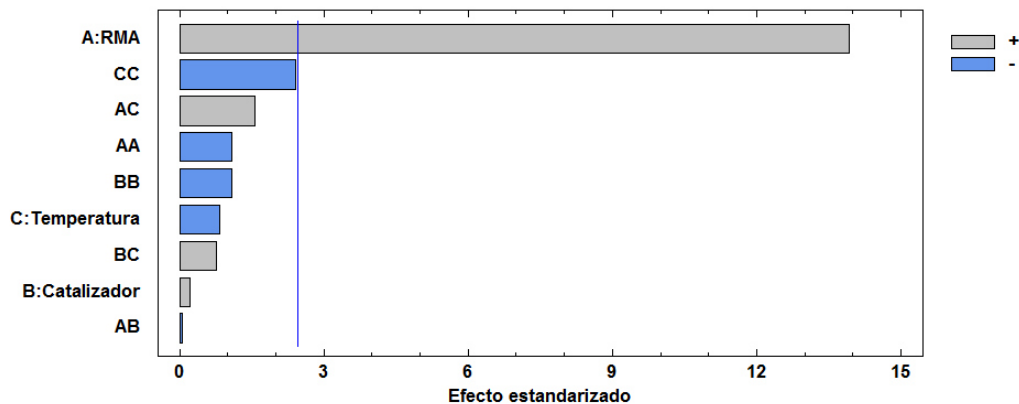


Figura 4.1: Diagrama de Pareto estandarizado para la conversión de biodiésel.

Los estimados de la conversión de biodiésel en función de cada factor experimental pueden observarse en la gráfica de efectos principales de las variables independientes sobre la variable de respuesta (% conversión de biodiésel). En cada gráfica, el factor

de interés varia de su nivel bajo a su nivel alto, indicando que a medida que la pendiente sea mayor, es decir, que la diferencia entre el nivel bajo y alto se más grande, el efecto sobre la superficie de respuesta es más influyente. Esta gráfica confirma que la relación molar metanol/aceite (RMA) fue la variable independiente que más influencia tiene sobre la variable de respuesta.

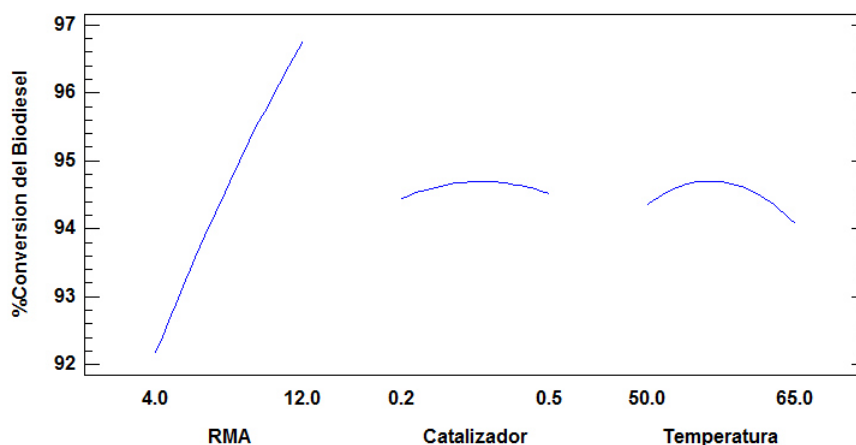


Figura 4.2: Gráfica de efectos principales de cada variable independiente sobre la conversión de biodiésel.

En la Figura 4.3 se muestra la estimación de la conversión de biodiésel en función de la relación molar metanol/aceite y el % de catalizador en peso. La altura de la superficie de respuesta representa los valores en la conversión del biodiésel. El modelo obtenido del análisis de superficie de respuesta indica el comportamiento de las variables en el proceso de transesterificación, demostrando que la relación molar metanol/aceite posee un efecto positivo imponente sobre el proceso, seguida por la concentración de catalizador, mientras que la temperatura de la reacción no presenta significancia.

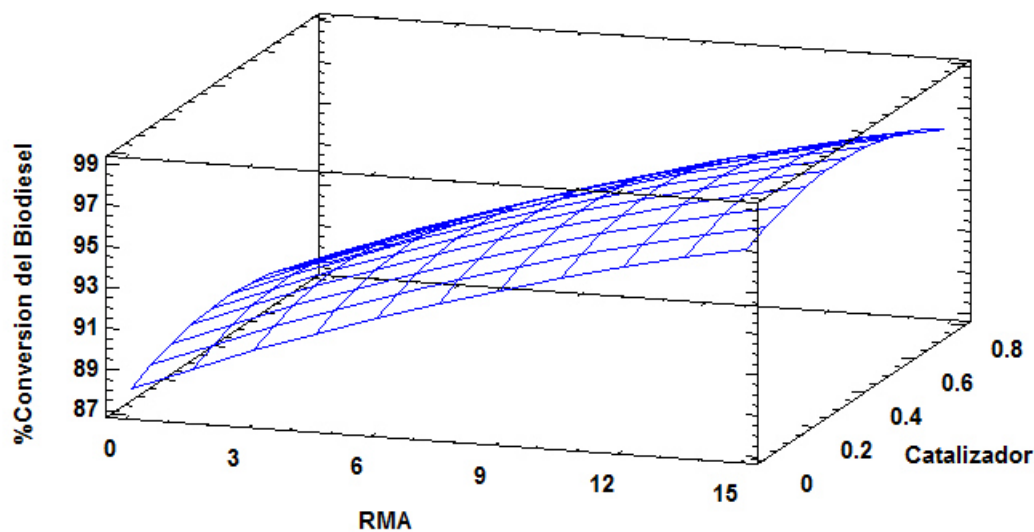


Figura 4.3: Superficie de respuesta estimada RMA-Catalizador Vs %Conversión biodiésel.

4.3 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN *ASPEN PLUS*.

La simulación del proceso de biodiésel llevado a cabo en el reactor batch se simuló en el Software Aspen plus®. Este software es una herramienta de simulación de procesos químicos, el cual tiene la ventaja de probar un proceso en lapso de tiempo corto. Una de las muchas ventajas de Aspen Plus es que gracias a la simulación de los procesos químicos permite a los ingenieros desarrollar mejoras en los procesos utilizando herramientas como análisis de sensibilidad, optimización, análisis de rentabilidad y especificación de diseño.

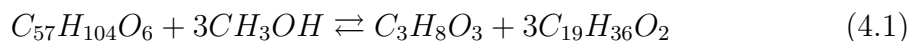
Aspen Plus es un programa el cual cuenta con una librería de amplia gama de componentes químicos, dentro de los cuales se encuentran componentes que pudiesen ser utilizados para la simulación del proceso de transesterificación. El primer paso a seguir es definir los componentes que intervienen en la reacción de transesterificación los cuales se mencionan en la tabla 4.3.

El aceite vegetal es una solución compleja de ácidos grasos, razón por la cual la

Tabla 4.3: Componentes utilizados en el proceso del biodiésel.

| Componente | Formula química |
|---------------|--------------------|
| Metanol | CH_4O |
| Trioleína | $C_{57}H_{104}O_6$ |
| Methyl oleate | $C_{19}H_{36}O_2$ |
| Glycerol | $C_3H_8O_3$ |

Trioleína se utilizó para representar los triglicéridos de ácidos grasos con fines de la siguiente simulación. Las tres cadenas de ácidos grasos de trioleína son ácido oleico. El peso molecular de la trioleína es de 885,46 g / mol, que es similar al peso molecular del aceite de soya. La trioleina se hace reaccionar con metanol para producir methyl-oleate y glicerol según la siguiente reacción [60].



4.3.1 MODELOS TERMODINÁMICOS

Uno de los aspectos más importantes es la selección del modelo termodinámico a utilizar ya que de este modelo depende la fiabilidad de los resultados finales. Sin embargo, la literatura menciona que son dos los modelos termodinámicos más recomendados para este tipo de trabajos, el NRTL y el UNIQUAC, debido a que en el proceso se encuentran componentes altamente polares como el metanol y el glicerol. Estos dos paquetes termodinámicos sirven para predecir los coeficientes de actividad de componentes en fase líquida [61].

El modelo de proceso involucró un Mixer con dos líneas de alimentación, la primera de ellas de la trioleína (OIL) y la segunda del metanol (MEOH). Las condiciones de entrada al mixer para ambos casos son 1 atm y a una temperatura de 25°C son con un flujo de entrada de 46 kg/h para la trioleína y con 8.65 kg/h para la línea de metanol. Posteriormente de la salida del Mixer se alimentó al reactor batch el cual

opera a una temperatura constante de 60 °C y a 1 atm, el tiempo total del ciclo indicado fue de 1.30 h. Además, se le indico la reacción de transesterificación (4.1) con una relación estequiométrica 6:1, esto de acuerdo a lo estimado en el diseño de experimentos realizado previamente. En la Figura 4.4 se muestra el diagrama realizado en Aspen Plus.

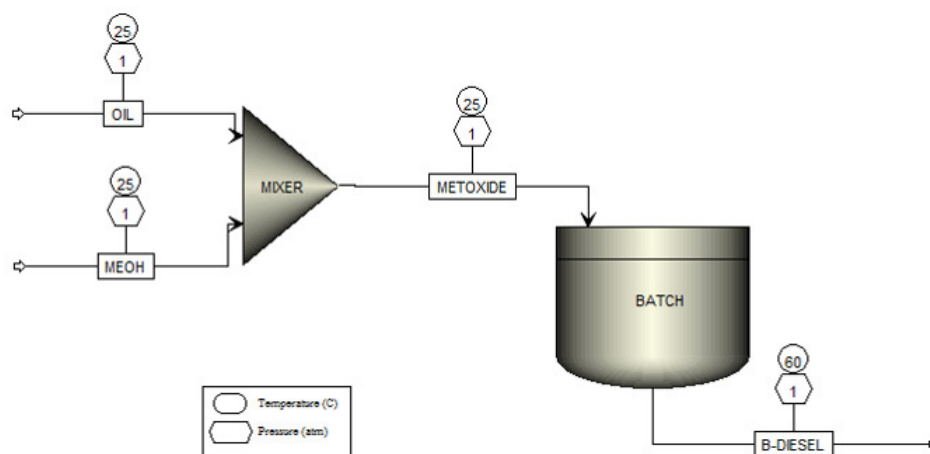


Figura 4.4: Diagrama de simulación del proceso de transesterificación

Como resultado de la simulación en Aspen Plus se obtuvo la cinética de la reacción mostrada en la Figura 4.5. La cual indica como es la conversión temporal de los reactivos en productos. Se puede observar que en un lapso de 20 minutos aproximadamente se logra una conversión de casi 100 %, también se observa como al final queda metanol en el proceso, esto debido al exceso que se le añadió al inicio de la simulación.

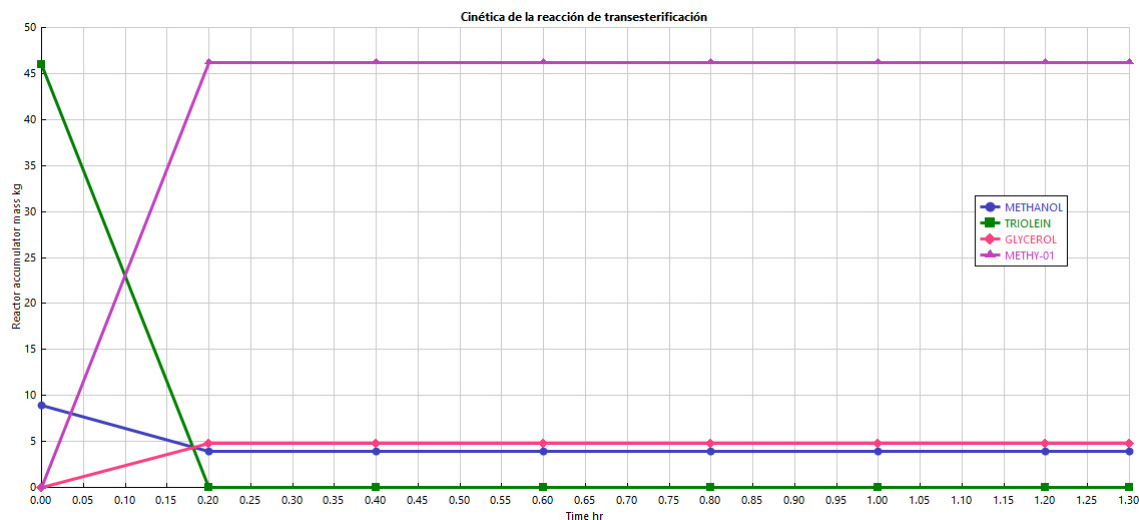


Figura 4.5: Cinética química de la reacción de transesterificación.

4.3.2 VALIDACIÓN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Para la validación de diseño de experimentos correspondiente al proceso del biodiésel, se realizaron las reacciones de transesterificación a partir de aceite de canola variando la relación molar metanol/aceite ya que fue el parámetro que más influencia mostró en el diseño de experimentos. La relación molar (RMA) se varió de 3:1 a 6:1 a una velocidad de agitación de 400 rpm y una temperatura de 60 °C, con una concentración de KOH de 0.5 % en peso de catalizador. En la Figura 4.6, se observa el efecto de la relación molar metanol/aceite en la conversión de biodiésel.

La figura anterior muestra un efecto positivo en la relación molar, alcanzando una conversión del 100 % cuando la relación era 6:1 a un tiempo de 60 minutos, además vale la pena mencionar que este efecto provocado por la RMA concuerda con autores que han dedicado sus investigaciones a mejorar la conversión del biodiésel [62]. Es importante mencionar que estos experimentos se llevaron a cabo a nivel laboratorio y usando un aceite comercial con una baja acidez menor al 5 %, lo cual favoreció poder alcanzar una alta conversión, sin embargo, hay que tener en consideración que en prototipo batch muy posiblemente la conversión disminuya debido a que siempre existirá incertidumbre en cuanto a la conversión de un proceso de nivel laboratorio

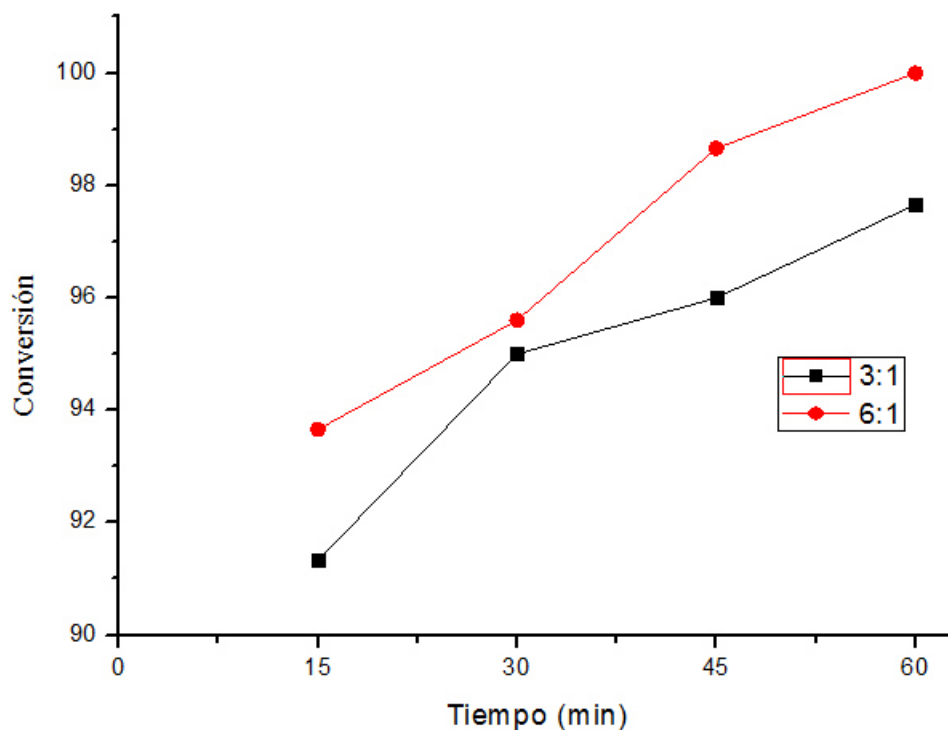


Figura 4.6: Efecto de RMA sobre la conversión del biodiesel a 60 °C con 0.5 % wt de KOH.

en comparación con un proceso de mayor escala. Lo importante que cabe rescatar es la tendencia que se observa en cuanto al efecto de la RMA.

Aunque originalmente el diseño de experimentos se había planteado variando la RMA de 3:1, 6:1 y 12:1 respectivamente, se decidió omitir el ultimo experimento debido a que desde un principio se observó que con la RMA de 6:1 se obtenía una conversión del 100 %, por lo cual el usar una RMA ocasionaría un costo en los insumos. Por otro lado, según Encinar et al;[63] un exceso de metanol podría disminuir la conversión del producto final debido a que ese exceso podría interferir con la separación del producto éster y subproductos aumentando la solubilidad del glicerol. En consecuencia, parte del glicerol diluido permanecería en la fase éster, dando lugar a formación de espuma y por lo tanto producto de metil éster perdido.

El diseño de experimentos, la simulación en Aspen Plus y la validación del diseño de experimentos sirven como punto de partida para predecir cuál será la conversión esperada trabajando bajo ciertas condiciones de proceso y principalmente bajo que RMA.

4.3.3 MONTAJE DE LA INSTALACIÓN.

En la figura 4.10 se muestra el prototipo batch final construido, el cual como previamente se ha mencionado consta de 3 recipientes principales: 1) tanque metóxido, 2) reactor batch y 3) tanque decantador. Se instaló un sensor de temperatura de temperatura modelo TN2445 de la marca IFM y un sensor de nivel modelo LR3000 que incluye una sonda de 50 cm de longitud, ambos con salida analógica de 4-20 mA los cuales se muestran en la figura 4.7. También se instaló una resistencia de inmersión eléctrica de 2000 w monofásica de 120 V para la adición de calor al proceso de transesterificación.



Figura 4.7: Sensores utilizados en la instalación.

La instalación cuenta con 2 agitadores neumáticos con una presión máxima de trabajo de 0.7 MPa que sirven para el proceso de mezclado del metanol con el catalizador KOH y otro que va instalado en el reactor que sirve para el proceso de transesterificación, además se instalaron 3 válvulas solenoides NTP de 26 w a 120 V para transferir la solución del metóxido al reactor y después otra mas para pasar el biodiésel del reactor al tanque decantador.

Por otro lado, se realizó un programa en el software LabView el cual sirve para el control de apertura y cierre de las válvulas por medio de relevadores con bobina a

24 V, monitoreo de la temperatura y el nivel del fluido dentro del reactor el cual se ejecuta por medio de un ordenador, además se realizo un control On/off de la resistencia para que esta se mantuviera encendida cuando el valor de la temperatura fuese $< 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se apagara cuando la temperatura fuese $>70\text{ }^{\circ}\text{C}$, en la figura 4.8 se muestra el panel de control del programa que sirve para la operación del reactor.

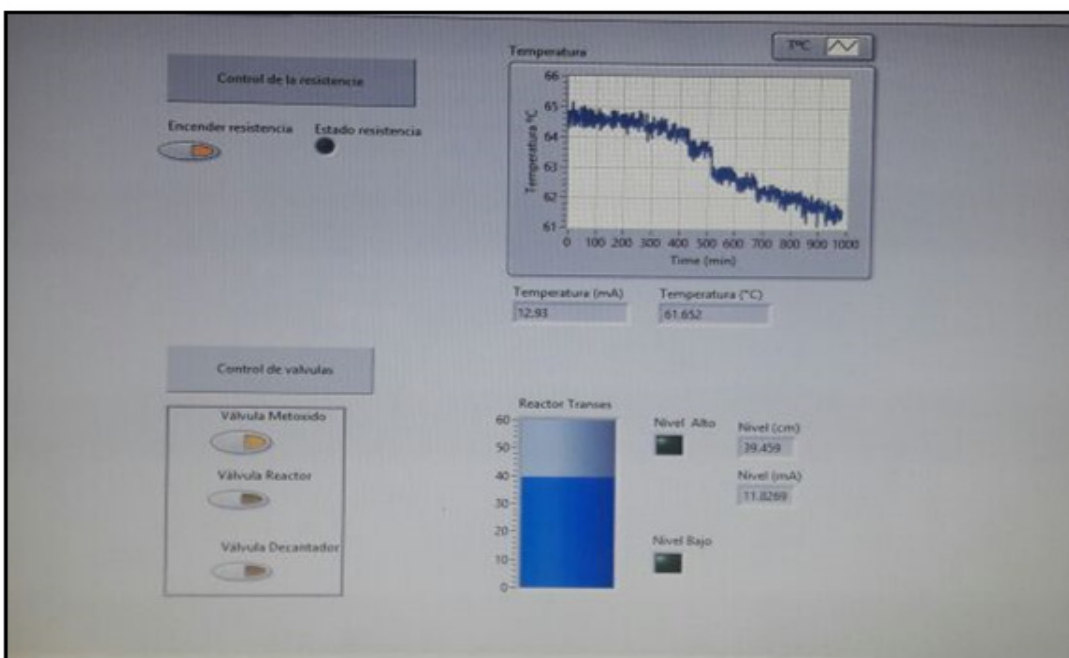


Figura 4.8: Panel de control del programa realizado en el software LabView.

Para la adquisición de las señales de los sensores se utilizo un cDAQ-9174 con 2 tarjetas de adquisición de datos, una de entradas analógicas modelo NI-9203 y otra de salidas digitales modelo NI-9472 para el control de las válvulas y resistencia en la figura 4.9 se muestran los componentes utilizados para el sistema de adquisición de datos. El chasis cDAQ-9174 es alimentado con una fuente de voltaje a 24 V.

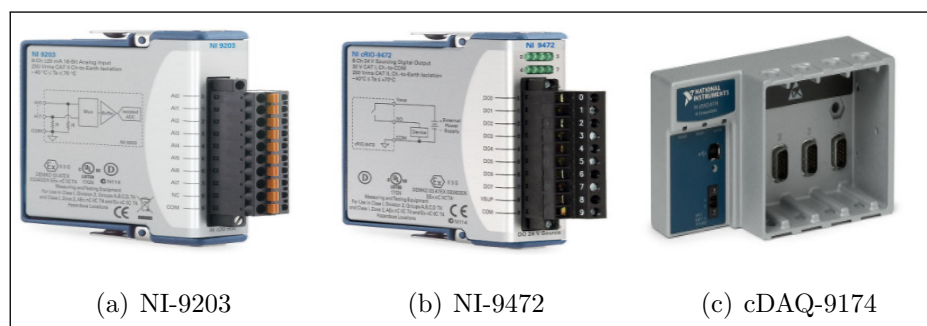


Figura 4.9: Componentes del sistema de adquisición de datos.



Figura 4.10: Prototipo final construido.

4.4 PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL.

La elaboración de biodiésel se llevó a cabo en el reactor batch, de acuerdo al siguiente protocolo: La materia prima para la producción del biodiésel fue aceite usado de cocina principalmente por sus virtudes económicas y sustentables. El reactor batch está diseñado para una capacidad volumétrica de 60 litros. Sin embargo, por seguridad del proceso, los ensayos no se llevaron a cabo a su máxima capacidad de diseño, razón por la cual el proceso se operó a una capacidad del 85 % del total de

su capacidad de diseño.

La producción del biodiésel se realizó a partir de 36 kg de aceite usado de cocina que ingresaron al reactor batch. En este caso particular se utilizó metanol como solvente y KOH (Hidróxido de potasio) como catalizador para llevar a cabo el proceso de transesterificación, lo cual corresponde a una transesterificación básica homogénea por el tipo de catalizador a utilizar [6]. La cantidad de metanol a utilizar es aproximadamente un 20 % del total de la materia prima y 1 % en peso de catalizador. Sin embargo, para conocer con exactitud las dosificaciones adecuadas de cada reactivo químico, el primer paso fue determinar el % de acidez de la materia prima con el objetivo de determinar el porcentaje de ácidos grasos libres de los triglicéridos presentes en el aceite usado de cocina.

El porcentaje de acidez se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\% AC = \frac{(A - B) + M + PM}{gr\ muestra} \quad (4.2)$$

A= Gasto de solución en la muestra.

B= Gasto blanco.

M= Molaridad de la solución.

PM= Peso molecular de NaOH o KOH *gr/mol*.

Posteriormente se determina el peso de los ácidos grasos libres (AGL) a partir de la siguiente ecuación:

$$Peso\ AGL = \frac{(N)(A - B)(PM\ AGL)}{muestra\ (10)} \quad (4.3)$$

Donde:

N= Normalidad de la solución

PM AGL= Peso molecular de los AGL *gr/mol*.

Después de determinar el peso de AGL, se procedió a determinar la cantidad de KOH total requerida para el proceso de transesterificación mediante las 2 siguientes

ecuaciones, empezando por el KOH de neutralización.

$$KOH_N = \frac{PM\ KOH + Peso\ AGL}{PM\ AGL} \quad (4.4)$$

Donde:

PM KOH= Peso molecular del KOH *gr/mol*

PM AGL=Peso molecular de los AGL *gr/mol*.

Consecutivamente se determina el KOH de transesterificación, a partir de la siguiente ecuación:

$$KOH_T = \frac{(masa\ aceite - Peso\ AGL)}{100} (0.4) \quad (4.5)$$

Por último, se determina la cantidad total de KOH para el proceso.

$$KOH_{Total} = KOH_T + KOH_N \quad (4.6)$$

Por otro lado, la cantidad de metanol a utilizar se determino mediante la siguiente ecuación:

$$metanol = \left(\left(\frac{masa\ aceite - Peso\ AGL}{\frac{(PM\ AGL \times 3) + PM\ GL}{0.7918\ kg/m^3}} \right) \times (6) \right) \times PM\ metanol \quad (4.7)$$

Donde:

PM GL= Peso molecular del glicerol *gr/mol*.

PM metanol = Peso molecular del metanol *gr/mol*.

Para un batch de 36 kg de AUC las dosificaciones de cada reactivo siguiendo el procedimiento anterior se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Proporciones de cada reactivo para el proceso de transesterificación.

| Aceite de cocina usado (kg) | KOH (kg) | Metanol (kg) |
|-----------------------------|----------|--------------|
| 36 | 0.288 | 8.31 |

Una vez determinado todas las cantidades adecuadas para la producción del bio-diésel, se inicio el proceso con:

1. La preparación de una solución de metanol y KOH o metóxido el cual se realizó en el recipiente de menor capacidad, aquí se agito el metanol con el KOH durante un tiempo aproximado de 20 min.
2. Por otro lado, en el reactor principal, se inicio con el precalentando del aceite hasta que alcanzo una temperatura de 60°C, posterior a ello se abrió la válvula solenoide 1 para transferir la mezcla del tanque metóxido al reactor principal.
3. Después se dejo reaccionar la mezcla del metóxido con el aceite durante 1 hora.
4. Al termino del proceso se abrió la segunda válvula solenoide para vaciar la carga del reactor principal y transferirla al tanque decantador.
5. Después, se dejo reposar la mezcla en el decantador por un tiempo de 24 hr y posteriormente se dreno el glicerol y cerro la válvula.

6. Por último, se realizó el proceso de purificación del biodiésel lavándolo con agua destilada.

En la figura 4.11 se muestra el diagrama de flujo del proceso de elaboración del biodiésel.

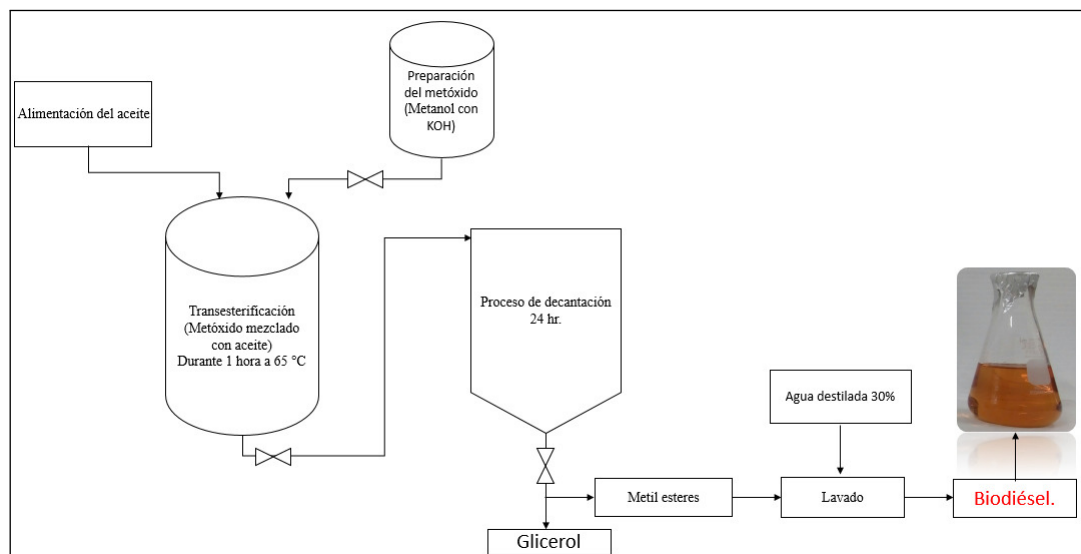


Figura 4.11: Diagrama del proceso de elaboración del biodiésel.

Como resultado del proceso de transesterificación, en la figura 4.12 se observa una muestra del biodiésel elaborado en el reactor, mismo que se sometió a un proceso de evaporación para eliminar el exceso de metanol.



Figura 4.12: Biodiésel elaborado en el reactor.

4.4.1 PURIFICACIÓN DEL BIODIÉSEL

Una vez realizado el proceso de transesterificación en el reactor y obtenido el biodiésel se tomo una muestra y se llevo a cabo la purificación del biodiésel, el cual consistió en primera instancia en el lavado con agua destilada en una proporción de 30 % en volumen de la cantidad total del biodiésel.

El objetivo de realizar el proceso de lavado del biodiésel es remover impurezas como metanol, catalizador, glicerol y productos saponificados entre otros que pudieron formarse durante la reacción. En la fig 4.13 se muestra el primer lavado con agua donde se observa una tonalidad nítida del agua debido a la presencia de impurezas antes mencionadas.

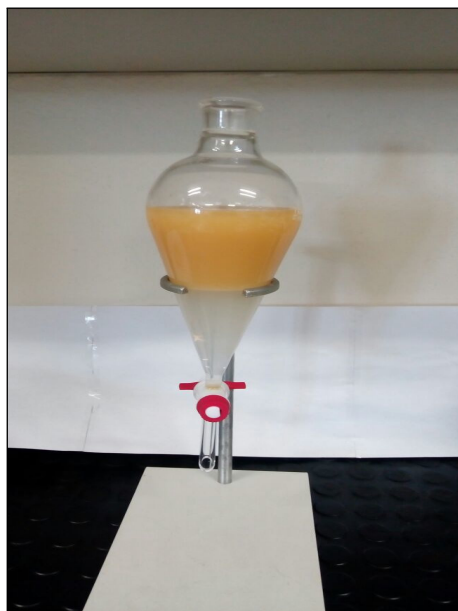


Figura 4.13: Primer lavado con agua destilada del biodiésel.

El proceso del lavado se dio por terminado cuando el agua se volvió cristalina, requiriéndose en total 4 repeticiones de lavado. Después de realizar el lavado, la mezcla de agua con biodiésel se dejo decantando para que el agua realizara la función de eliminar impurezas formadas en la reacción. En la fig 4.14 a) y 4.14 b) se observa la influencia en el tiempo de decantación a partir del lavado realizado, siendo a las

48 horas de decantado donde se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a la apariencia del biodiésel

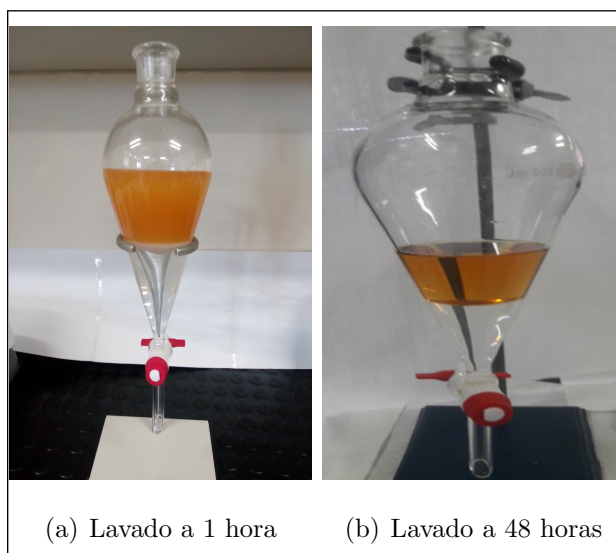


Figura 4.14: Último lavado del biodiésel con agua.

Por último, el biodiésel lavado se sometió a un proceso de evaporación a una temperatura de 60°C durante 20 minutos, esto con el objetivo de eliminar restos de agua, producto del proceso de lavado. En la figura 4.15 se muestra el biodiésel evaporado el cual posee una tonalidad cristalina.



Figura 4.15: Evaporación del biodiésel durante 20 minutos .

4.4.2 RENDIMIENTO A NIVEL LABORATORIO VS REACTOR

Con finalidad de tener una comparación en cuanto al rendimiento tanto a nivel laboratorio, así como en el reactor, se llevaron a cabo 3 procesos de transesterificación a nivel laboratorio con el objetivo de conocer la repetibilidad del proceso la cual esta influenciada por las dosificaciones de los insumos utilizados. Para los 3 experimentos realizados en el laboratorio se utilizaron 60, 13.5 y 0.48 gramos de aceite usado, metanol y KOH respectivamente. En la figura 4.16 se muestran las tres transesterificación, donde se observa una separación de fases entre el glicerol y el biodiésel.



Figura 4.16: Transesterificaciones a nivel laboratorio.

En la la tabla 4.5 se muestra datos de masa final del proceso del biodiesel, asi como rendimientos de cada uno de los 3 experimentos. El cálculo del rendimiento se hizo en base a la masa inicial del aceite, y a la masa final del biodiesel.

Tabla 4.5: Balance de masa de la elaboración de biodiésel

| | Masa del aceite (gr) | Masa metanol (gr) | Masa final biodiésel | Masa glicerol (gr) | Rendimiento (%) |
|---------------|----------------------|-------------------|----------------------|--------------------|-----------------|
| Experimento 1 | 60 | 13.5 | 57 | 10.5793 | 95 |
| Experimento 2 | 60 | 13.5 | 60 | 10.9493 | 100 |
| Experimento 3 | 60 | 13.5 | 59 | 10.7385 | 98.33 |
| Media | | | 58.66 | 10.7550 | |
| σ | | | 1.52 | 0.18 | |
| CV | | | 0.026 | 0.01 | |

Por otro lado, para el rendimiento del biodiésel elaborado en el reactor, se utilizarón los datos de masa especificados en la tabla 4.4 de la sección 4.4. En este caso, solo se realizo un proceso de transesterificación en el reactor, esto debido a que la capacidad en volumen del equipo es de 50 litros, lo cual el repetir varios experimentos implicaba costos en los insumos.

En la gráfica siguiente, se observa la comparación del rendimiento del biodiésel a nivel laboratorio y del reactor, donde se observa un rendimiento similar en ambos casos lo cual indica que las dosificaciones utilizadas a a nivel laboratorio influyeron directamente en el rendimiento a nivel laboratorio al no tener una discrepancia significativa.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA
DEL BIODIÉSEL

Una vez elaborado el biodiésel en el reactor, se realizó la caracterización físico-química del combustible, con la finalidad cumplir con las normas de calidad de combustibles líquidos. Las propiedades determinadas fueron: Viscosidad a 40°C, densidad a 15°C, índice de cetano, poder calorífico y por último se realizó un análisis mediante cromatografía de gases para determinar la composición química del biodiésel y medir su pureza. La importancia de la determinación de las propiedades antes mencionadas, es que tienen una gran influencia en el proceso de combustión en el motor, y cada una de ellas afecta de manera diferente a este proceso, iniciando desde la inyección hasta el proceso de encendido.

Para el caso de la viscosidad, densidad e índice de cetano, se determinaron a partir de correlaciones con datos de temperaturas de destilación del biodiésel. La destilación es una prueba fisicoquímica utilizada para medir la complejidad de las mezclas líquidas relacionadas con la volatilidad en los componentes de la muestra. Este ensayo se utiliza para verificar la idoneidad de las fracciones de combustible ligeras y pesadas para tener un buen rendimiento. En el caso del diésel, se establecen valores máximos de temperatura para el 50% y el 85% de volumen recuperado después de la destilación [64]. En las secciones siguientes se explican más a detalle en que consistieron la determinación de las propiedades antes mencionadas.

5.1 MÉTODO DE DESTILACIÓN DE ACUERDO A ASTM D86-04

La norma ASTM D86-04 [65], es un método de prueba que abarca la destilación atmosférica de productos derivados del petróleo utilizando una unidad de destilación discontinua de laboratorio para determinar cuantitativamente las características de intervalo de ebullición de productos tales como gasolinas naturales, destilados ligeros y combustibles para motores de encendido por chispa. Este método de prueba está diseñado para el análisis de combustibles destilados; no es aplicable a productos que

contienen cantidades apreciables de material residual.

El método consiste en tomar una muestra de 100 ml del combustible a destilar. La destilación se realiza en una unidad de destilación discontinua de laboratorio a presión ambiente tal y como se muestra en la figura . Este proceso consta de una matraz de destilación engler de un volumen aforado de 100 ml, un condensador de una longitud de 70 cm, un termómetro con un rango de temperatura de 0 °C hasta 410°C y una mantilla con un control de temperatura que va desde 0°C hasta 450°C, la cual sirve para proporcionar calor para el rompimiento de las moléculas del combustible. La muestra de 100 ml se vierte en el matraz engler al cual se le inserta un bulbo en la parte superior donde se coloca el termómetro el cual debe estar en el centro del bulbo y alineado a una distancia del cuello de la salida del destilado.

Se realizan observaciones sistemáticas de lecturas de temperatura y volúmenes de condensado, según las necesidades del usuario de los datos. El volumen del residuo y las pérdidas también se registran. Los resultados de la prueba se expresan comúnmente como el porcentaje de evaporación o el porcentaje recuperado en función de la temperatura correspondiente, ya sea en una tabla o gráficamente, como un gráfico de la curva de destilación. El los resultados el IBP (Initial Boiling point), es el punto inicial de ebullición que corresponde a la primera gota del destilado y el FBP (Final Boiling Point), es el punto final de ebullición.

Al final de la destilación, las temperaturas observadas se pueden corregir para la presión barométrica mediante la correlación propuesta por Young [66] que se muestra a continuación:

$$T_c = T + 0.0009 \cdot (101.3 - P) \cdot (273 + T) \quad (5.1)$$

donde:

- T_c , es la temperatura corregida en °C.
- T , es la lectura de la temperatura observada en °C al momento de la destilación.
- P , es la presión barométrica a la que se encuentra durante se realiza el proceso

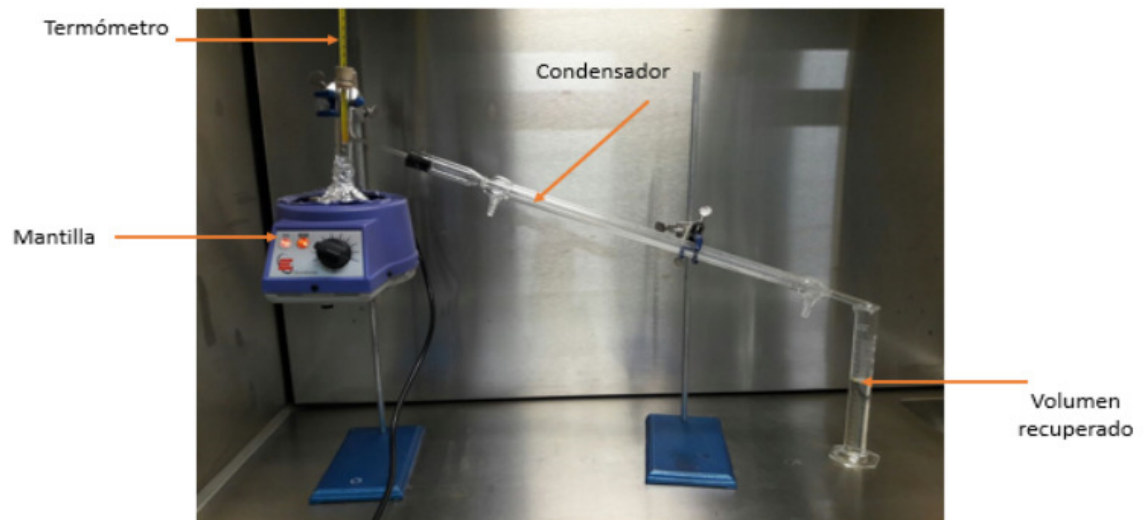


Figura 5.1: Componentes del sistema de destilación a nivel laboratorio.

de destilación en kPa.

5.2 VISCOSIDAD CINEMÁTICA

La viscosidad cinemática fue determinada a partir de la ecuación 5.2 [67]. Esta propiedad fue determinada a presión atmosférica y a una temperatura de 40°C (°F), tal y como lo establece la norma ASTM D6751 de calidad del biodiésel como combustible líquido [68].

$$\begin{aligned} \log v_{40} = & 4.39371 - 1.94733K + 0.127690K^2 + 3.2629 \times 10^{-4} API^2 \\ & - 1.18246 \times 10^{-2} K \cdot API \\ & + \frac{0.17161 \cdot K^2 + 10.9943 \cdot API + 9.50663 \times 10^{-2} \cdot API^2 - 0.860218 \cdot K \cdot API}{API + 50.3642 - 4.78231 \cdot K} \end{aligned} \quad (5.2)$$

donde v_{40} , es la viscosidad cinemática a 40°C en cSt (centistokes), API es la gravedad API y K es un factor de caracterización de Watson.

La gravedad API, fue determinada mediante la ecuación 5.3.

$$API = \frac{141.5}{GE} - 131.5 \quad (5.3)$$

donde GE, es la gravedad específica 60/°F60, esto de acuerdo a la norma ASTM D 1298-99 [69].

K, el cual es el factor de caracterización de Watson, determinado mediante la siguiente ecuación.

$$K = \frac{M_e ABP^{1/3}}{GE} \quad (5.4)$$

$M_e ABP$, es el punto de ebullición promedio medio en grados Rankine, el cual se determina mediante la siguiente ecuación.

$$M_e ABP = VABP - \Delta \quad (5.5)$$

VABP, es el punto de ebullición volumétrico, el cual se determinó mediante la ecuación 5.6, se toma como el promedio de 5 temperaturas 10, 30, 50, 70 y 90 % del volumen destilado recuperado.

$$V_{ABP} = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5} \quad (5.6)$$

Es importante mencionar que las temperaturas se deben convertir a °F ya que en proceso de destilación se obtienen en grados °C, dichas temperaturas fueron obtenidas en base al método de destilación del biodiésel de acuerdo a la norma ASTM D86-04 [65].

Al final el parametro Δ se determino mediante la ecuación 5.7

$$\ln \Delta = -0.94402 - 0.00865 \cdot (V_{ABP} - 32)^{0.6667} + 2.9979 \cdot \left[\frac{T_{90} - T_{10}}{90 - 10} \right]^{0.333} \quad (5.7)$$

5.3 DENSIDAD

La densidad a 20°C se determino mediante el método de correlación propuesta por Riazi y Al-Sahhaf mostrada en la ecuación 5.8 [70].

$$\rho_{20} = 1.05 - \exp(3.80258 - 312287 \cdot M^{0.1}) \quad (5.8)$$

Donde ρ_{20} es la densidad en g/cm^3 y M es el peso molecular.

La correlación anterior es de gran ayuda cuando solo se cuenta con el dato del peso molecular, el cual se determina a partir de la siguiente ecuación.

$$M = 42.965[\exp(2.097 \times 10^{-4} \cdot M_eABP \cdot GE) + 2.08476 \times 10^{-3} \cdot M_eABP \cdot GE] \cdot M_eABP^{1.26007} \cdot GE^{4.98308} \quad (5.9)$$

En este caso M_eABP expresada en grados Kelvin.

Sin embargo, y de acuerdo a la norma ASTM D6751 [68] de calidad del biodiésel, la cual establece la densidad a 15°C, se determino la densidad a 60 °F, (15°C) con el dato de la gravedad especifica 60/60°F mediante la ecuación:

$$\rho_{15} = GE \cdot \rho_{agua} \quad (5.10)$$

5.4 ÍNDICE DE CETANO

El número de cetano es un parámetro físico-químico asociado a la quema de combustible en el motor. Este parámetro mide la calidad de ignición de un combustible y afecta directamente tanto a la ignición como a la operación con carga. La calidad de la ignición se evalúa midiendo el retardo de encendido, que es el período entre la inyección y el inicio de la combustión de un combustible. Por lo tanto, un combustible con un alto índice de cetano tiene un corto retardo de encendido y comienza a quemarse poco después de ser inyectado en un motor [71].

La determinación del índice de cetano se realizó en base a la norma ASTM-D4737, la cual mediante una ecuación de cuatro variables incluída la densidad (D) a 15°C y las temperaturas de destilación equivalentes al 10 %, 50 % y 90 % (T_{10} , T_{50} y T_{90}) del volumen recuperado, es posible estimar el número de cetano de acuerdo a la norma ASTM-D613. La ecuación 5.11 es la utilizada para la determinación del IC [64]

$$IC = 45.2 + 0.0892T_{10N} + (0.131 + 0.901B)T_{50N} + (0.0523 - 0.420B)T_{90N} + 0.00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2 \quad (5.11)$$

Donde:

- $T_{10N} = T_{10} - 215$, es la temperatura al 10 % del volumen destilado recuperado.
- $T_{50N} = T_{50} - 260$, es la temperatura al 50 % del volumen destilado recuperado.
- $T_{90N} = T_{90} - 310$, es la temperatura al 90 % del volumen destilado recuperado.
- $B = [e^{-3.5(D - 0.85)}] - 1$

5.5 MÉTODO DE GRAVEDAD ESPECIFICA ASTM D1298-99

La norma ASTM D1298-99 [69], es un método de prueba para la determinación de la densidad, densidad relativa (gravedad específica) o comúnmente conocida como gravedad API de petróleo crudo, productos derivados del petróleo o mezclas de productos petroleros y no petrolíferos que normalmente se manejan como líquidos y que tienen una presión de vapor Reid de 101.325 kPa (14.696 psi) o menos. La gravedad específica se puede determinar usando un hidrómetro (densímetro).

El método utilizado para determinar la gravedad específica del biodiésel consta de una serie de pasos que consisten primeramente en: 1) tomar una probeta con 250 ml de la muestra y sumergir el hidrómetro de gravedad específica 60/60 °F tal y como se muestra en la figura 5.2 y posteriormente 2) dejar asentar este último en la probeta. Una vez que el hidrómetro permanece estático, se puede leer la escala del mismo. Es importante mencionar que al momento de realizar este procedimiento, la temperatura de la muestra y la probeta deben ser similar a la temperatura de referencia 60 °F o 15.56 °C, de lo contrario se hace una corrección del valor de la gravedad específica mediante la siguiente ecuación 5.12 :

$$GE = \frac{GE_t}{1 - [23 \times 10^{-6} \cdot (T - R) - 2 \times 10^{-8} \cdot (T - R)^2]} \quad (5.12)$$

donde

- GE es la lectura de la gravedad específica a la temperatura de referencia (R) en °C
- GET es la lectura de la gravedad específica a la temperatura observada (T) en °C.



Figura 5.2: Ejemplo del la obtención de la gravedad específica.

5.6 PODER CALORÍFICO INFERIOR

La norma ASTM D240-02 [72] es un método de prueba para la determinación del poder calorífico o calor de combustión de los hidrocarburos líquidos que varían en volatilidad desde el de los destilados ligeros hasta el de los combustibles residuales. En condiciones normales, este método de prueba es directamente aplicable a combustibles tales como gasolinas, querosenos, diésel y Combustibles de turbina de gas

El poder calorífico, según la norma ASTM D240-02 es una medida de la energía disponible de un combustible. El conocimiento de este valor es esencial cuando se considera la eficiencia térmica de los equipos para producir energía o calor.

El calor de combustión se determina quemando una muestra en un calorímetro de bomba de oxígeno en condiciones controladas. El calor de la combustión se calcula a partir de las observaciones de la temperatura antes, durante y después de la combustión, con la tolerancia adecuada para las correcciones termo-químicas y de transferencia de calor. Las temperaturas se pueden medir en grados Celsius.

La metodología para determinar el poder calorífico del biodiésel en esta investigación, es mediante el uso de una bomba calorimétrica de la firma Parr la cual consta de una serie de componentes que sirven para realizar el método de determinación del poder calorífico. Los componentes se muestran en la figura 5.3, y constan de 1) un termómetro con un rango de medición de 0 a 410 °C ; en el se mide la elevación de la temperatura de la liberación de calor del combustible, 2) una lupa para visualizar el valor de la temperatura, 3) un soporte para 4) una termómetro , 4) una tapa, este componente sujeta el termómetro y el agitador, 5) una banda elástica la cual tiene como función conectar la parte superior del agitador con la flecha del motor, 6) un motor, 7) un agitador y 8) una tina; la cual se llena con 2000 gr de agua destilada y por ultimo se introduce en el calorímetro.

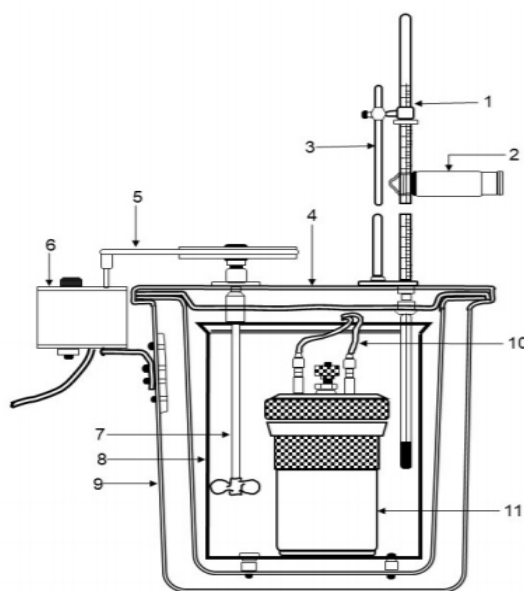


Figura 5.3: Componentes de la bomba calorimétrica.

La prueba consiste en 1) llenar la tina con 2000 gr de agua destilada, 2) cortar 10 cm de alambre fusible, 3) pesar 1 gr de la muestra en un crisol, 4) colocar el alambre fusible y el crisol con la muestra en el cabezal de la bomba, de tal manera que el alambre fusible este en contacto con la muestra pero nunca del fondo del crisol, 5) insertar el cabezal, ya con la muestra en el, dentro de la bomba calorimétrica, 6) posteriormente la bomba se debe presurizar a una presión de 3000 kPa (30 atm), 7)

realizar la conexión de los electrodos a las terminales de la bomba y colocar la tapa del calorímetro sobre la coraza con la bomba dentro de ella, 8) después la prueba se ha de iniciar monitoreando periódicamente la lectura de la temperatura en un lapso de 17 minutos, iniciando en un tiempo cero hasta el minuto 6 que inicia la combustión presionando un botón de ignición que posee la bomba, después de este tiempo las lecturas se realizan a cada 15 segundos hasta el minuto 9, pasado este tiempo las lecturas se realizan a cada 30 segundos hasta el minuto 11, después de este tiempo, nuevamente las lecturas se toman a cada minuto hasta el minuto 17 que es el tiempo que dura la prueba en el calorimétrico. Una vez termina la prueba se hace una titulación con carbonato de sodio (Na_2CO_3) y naranja de metilo como indicador. Por ultimo se obtiene el valor del poder calorífico mediante la ecuación 5.13:

$$Hg = (t \cdot W - e1 - e2 - e3)/(m) \quad (5.13)$$

donde

- Hg, es el poder calorífico en MJ/kg
- t, es el incremento de la temperatura corregida en °C
- W, es la energía equivalente del calorímetro en MJ/°C
- e1, e2 y e3 son correcciones en calorías de la formación de ácido nítrico (HNO3), ácido sulfúrico (H2SO4) y para el calor de formación del cable fusible respectivamente.
- m, es la masa del combustible en gr.

El incremento de la temperatura del calorímetro, se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$t = t_c - t_a - r_1 \cdot (b - a) - r_2 \cdot (c - b) \quad (5.14)$$

donde

- t , es el incremento de la temperatura corregida en °C
- a , es el tiempo de disparo o ignición en minutos
- b , tiempo cuando el aumento de temperatura alcanza el 60% del total.
- c , tiempo al comienzo de la prueba en el cual la temperatura con el tiempo permanecen constantes, en minutos.
- t_a , temperatura al momento del disparo corregida por error del termómetro en °C
- t_c , temperatura en el tiempo ζ , corregido por error del termómetro en °C
- r_1 , rango de incremento de temperatura por minuto, durante los primeros 5 minutos antes del disparo en °C
- r_2 , rango de temperatura por minuto, después de 5 minutos del tiempo ζ ; si la temperatura disminuye, r_2 es negativo y la cantidad $-r_2(c-b)$ es positiva en °C

La energía equivalente del calorímetro se determina mediante la siguiente ecuación:

$$W = (H \cdot m + e_1 + e_3)/(t) \quad (5.15)$$

- W , es la energía equivalente del calorímetro en MJ/°C
- H_m , es el calor de combustión del ácido benzoico estándar en MJ/gr
- e_1 y e_2 son correcciones en calorías de la formación de ácido nítrico (HNO₃) y ácido sulfúrico (H₂SO₄) respectivamente.
- t , es el incremento de la temperatura corregida en °C
- m , es la masa del combustible en gr.

En la figura 5.4 se muestra la curva típica de liberación de calor correspondiente al biodiésel elaborado en el reactor durante el proceso de combustión en el calorímetro.

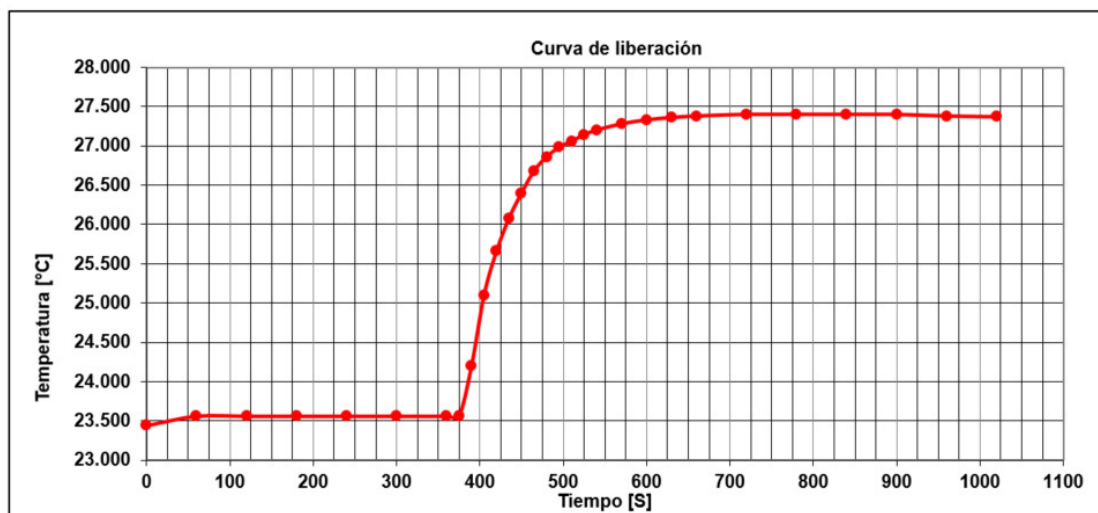


Figura 5.4: Curva de liberación de calor obtenida con datos de temperatura del calorímetro.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

Como resultados principales de la presente investigación se tiene: la puesta a punto de la instalación y la producción de biodiésel como combustible, así como la caracterización fisicoquímica de algunas propiedades del biodiésel tomando como referencia la norma ASTM D6751 de calidad del biodiésel.

6.1 CURVA DE DESTILACIÓN DEL BIODIÉSEL

A continuación en la figura 6.1 se muestra la curva de destilación correspondiente al biodiésel elaborado en el reactor, en la cual la temperatura de ebullición al 90 % del volumen recuperado evaporado fue de 346 °C (654.8°F) menor a lo establecido por la norma ASTM D6751, el cual establece un valor máximo de 360°C. Generalmente el punto de ebullición del biodiésel se encuentra entre 330 y 357 °C, sin embargo la norma ha establecido un valor de 360 °C, cuya finalidad es garantizar la calidad del combustible evitando que este se encuentre adulterado con sustancias de alto punto de ebullición, ya que en el caso de tener un biodiésel con un alto punto de ebullición ocasionaría depósitos en el motor como hollín, residuos de carbono entre otros [68] y [57].

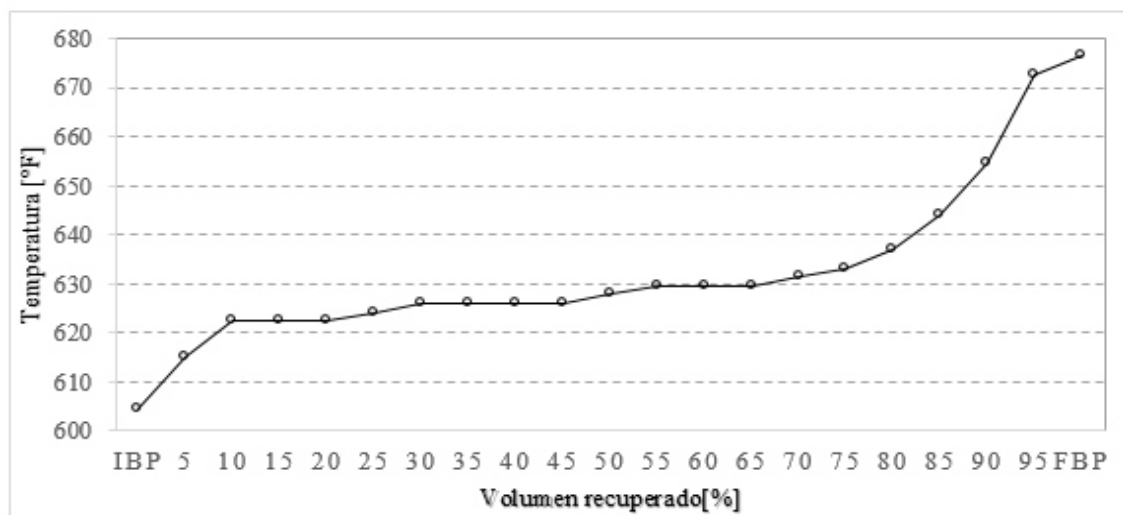


Figura 6.1: Curva de destilación del biodiésel elaborado en el reactor.

Con la finalidad de obtener un parámetro de comparación del biodiésel elaborado en el reactor, se llevaron a cabo 2 destilaciones adicionales, una correspondiente al biodiésel procesado a nivel laboratorio y otra de un biodiésel comercial. En la figura 6.2 se muestran las 3 curvas de destilación, donde se observa que el biodiésel de referencia (Bio-Referencia) en comparación con el biodiésel elaborado en el reactor (Bio-Reactor) muestran un comportamiento similar en cuanto a las temperaturas de ebullición, dando indicios de que el biodiésel obtenido en esta investigación es de calidad, incluso se puede visualizar que la temperatura de ebullición inicial (IBP, initial boiling point) del biodiésel de referencia con un valor de 102 °C (215.6 °F) se encuentra fuera del rango establecido por la norma ASTM D6751, esto se puede deber a la presencia de impurezas como: metanol, residuos de agua y glicerol [73]. Esto último se puede corroborar en el comportamiento mostrado en la curva de destilación correspondiente al biodiésel elaborado a nivel laboratorio (Bio-Lab), donde las temperaturas de ebullición son ligeramente menores en comparación con el biodiésel de referencia y el elaborado en el reactor, esto es debido a que a este biodiésel de manera intencional no se le aplicó un proceso de purificación en contraste con el biodiésel del reactor (Ver sección 4.4.1) con la finalidad de comprobar la influencia del grado de purificación del biodiésel con respecto a las temperaturas de ebullición. Si bien, los datos de temperatura de ebullición del biodiésel a nivel laboratorio se encuentra dentro de lo establecido por la norma, este podría contener impurezas lo cual podría afectar a las propiedades finales del combustible.

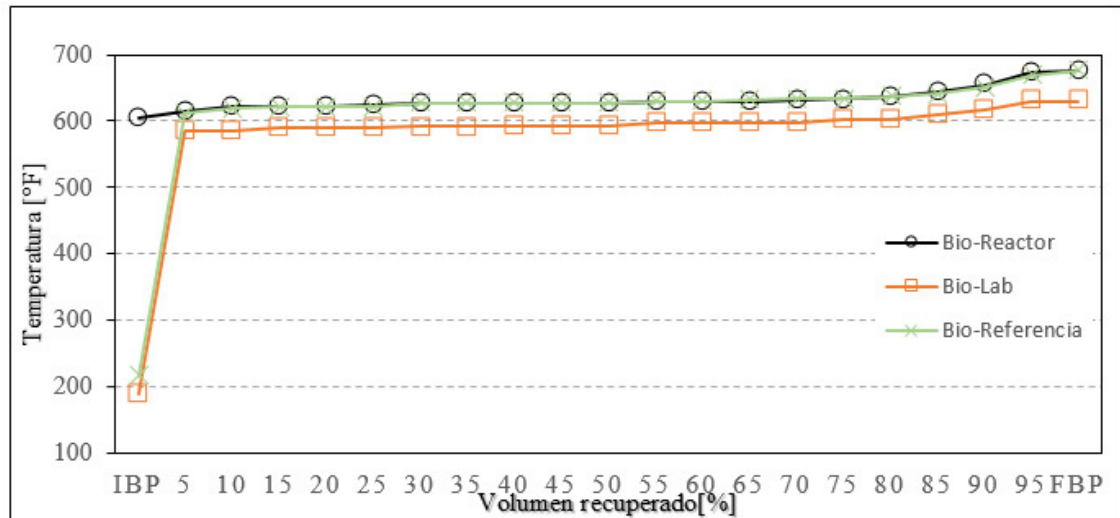


Figura 6.2: Comparación de curvas de destilación de 3 biodiésel.

6.2 VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 40 °C

Los datos de viscosidad cinemática a 40 °C (mm^2/s) obtenidos a partir de las correlaciones descritas en la sección 5.2 son mostrados en la figura 6.3, donde se obtuvo una viscosidad de 7.16, 6.98 y 7.85 mm^2/s para el caso del biodiésel elaborado en el reactor, a nivel laboratorio y el biodiésel de referencia respectivamente. La norma ASTM D6751 establece un rango de viscosidad entre 1.9-6.0 mm^2/s el cual comparado con los datos obtenidos en esta investigación los cuales son ligeramente mayor a lo establecido por la norma. Dicho aumento en la viscosidad se puede deber a su gran masa molecular y a su estructura química, así como a la longitud de la cadena de los ácidos grasos presentes en el biodiésel, la cual de acuerdo a Knothe et al; esta propiedad aumenta con la longitud de la cadena (número de átomos de carbono) y con un grado de saturación creciente (número de dobles enlaces) [74] [75]. Por otro lado, a pesar que el valor de la viscosidad obtenida es mayor en comparación con la norma, esto no sera ningún inconveniente ya que el biodiésel siempre es usado en mezclas con otros combustibles los cuales tienden a disminuir la viscosidad del biodiésel y no generar problemas en el proceso de inyección y atomización, la resistencia a fluir y evitar la posible formación de depósitos en el motor [76].

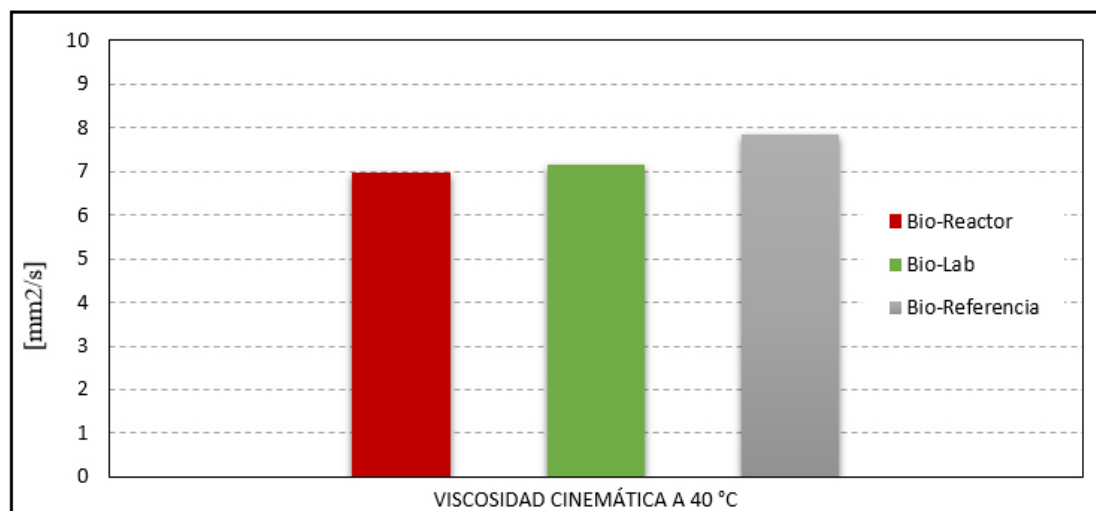


Figura 6.3: Comparación de la viscosidad cinemática en base a la norma ASTM D6751.

6.3 DENSIDAD A 15 °C

La densidad del biodiésel se determinó de acuerdo al método planteado en la sección 5.3. los valores obtenidos son: 863.70, 862.25 y 882.25 kg/m^3 para el caso del biodiésel elaborado en el reactor, a nivel laboratorio y el biodiésel de referencia respectivamente. En la figura 6.4 se muestra la comparación de la densidad de 3 biodiésel, donde se observa que el valor de la densidad para el biodiésel elaborado en el reactor tanto el producido a nivel laboratorio poseen un valor similar, esto es debido al origen de la materia prima (aceite usado de cocina), ya que ambos procesos de transesterificación se llevaron a cabo a partir de la misma fuente, contrario con el biodiésel de referencia que posee un valor mayor debido al origen de la materia prima con que fue realizado ese proceso, ya que las propiedades finales del combustible biodiésel están fuertemente relacionadas con el origen de la fuente. Por otro lado, de acuerdo a lo establecido por la norma EN- 14214 [77], el valor de la densidad a 15°C debe estar entre 860-900 kg/m^3 , por lo cual el biodiésel principalmente elaborado en el reactor cumple con esta característica de calidad del combustible ya que se obtuvo un valor que se encuentra dentro del rango establecido por la norma, con lo cual se asegura

que densidad también no será influyente en la calidad de la combustión al modificar la masa del combustible inyectado a través del inyector [78].

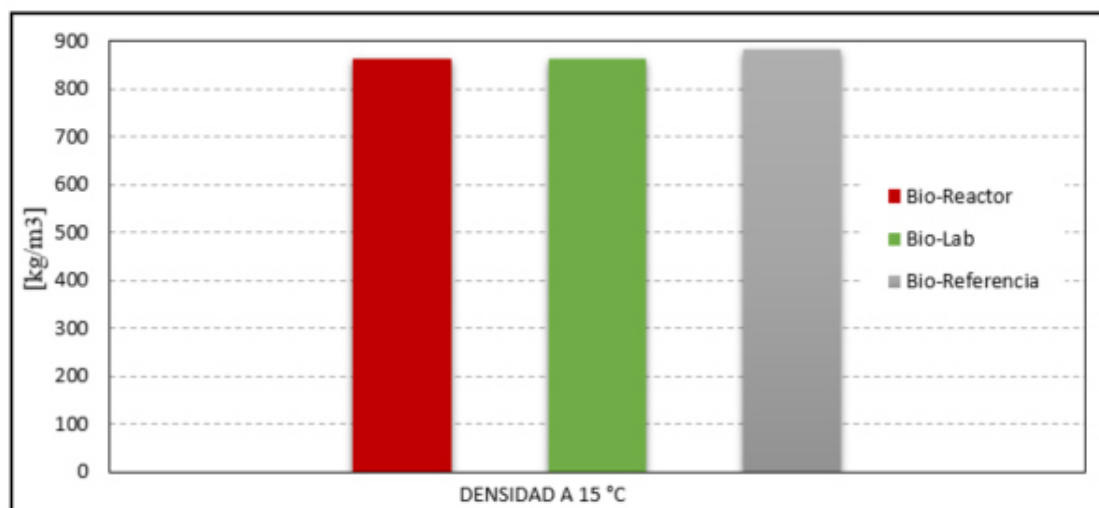


Figura 6.4: Comparación de la densidad en base a la norma ASTM D6751.

6.4 ÍNDICE DE CETANO

El índice de cetano (IC) el cual se determinó en base a la al método mostrado en la sección 5.4 de la norma ASTM D4737 es otra propiedad importante que tiene que ver con la calidad de ignición del combustible que se evalúa midiendo el retardo de encendido, que es el período entre la inyección y el inicio de la combustión de un combustible. En la figura 6.5 se muestra el valor obtenido del IC del Bio-reactor, Bio-Lab y Bio-Referencia en comparación con la norma de calidad del bioíesel la ASTM D6751 la cual establece un valor mínimo de 47 generalmente mayor que el diésel. En esta investigación se obtuvo un IC del biodiésel elaborado en el reactor de 64.81 y 64.60 para el caso del biodiésel elaborado a nivel laboratorio los cuales son valores similares debido a la misma materia prima utilizada pero superiores al biodiésel de referencia que obtuvo un IC de 55.48, por lo tanto, el haber obtenido un IC mayor al biodiésel de referencia significa que nuestro combustible posee un corto retardo de encendido y comenzara a quemarse poco después de ser inyectado en un

motor lo que no presentaría problemas de encendido y funcionamiento, además de cumplir con el valor establecido por la norma [71].

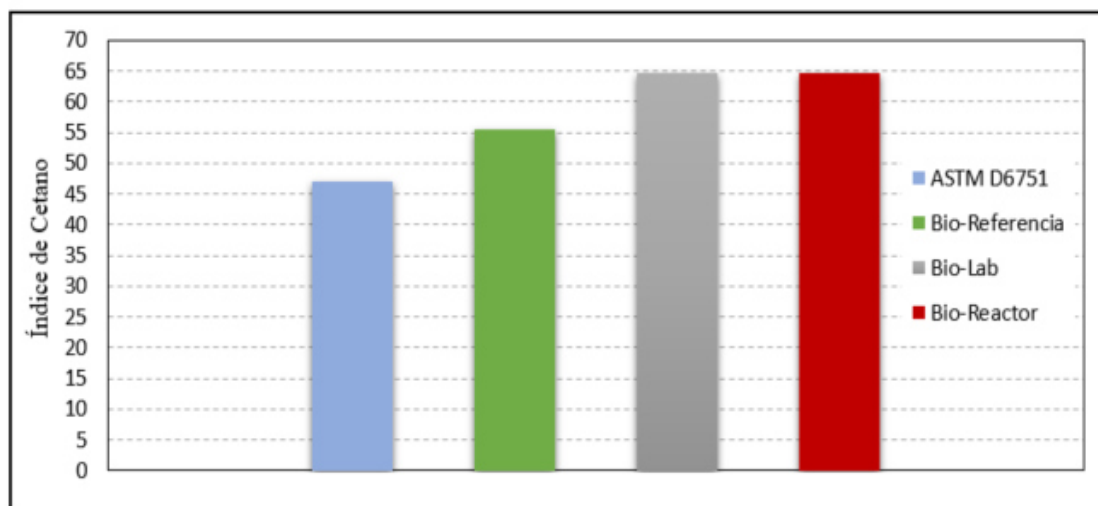


Figura 6.5: Comparación del índice de cetano con la normas ASTM D6751.

6.5 PODER CALORÍFICO INFERIOR

El valor del poder calorífico en MJ/kg obtenido en la presente investigación en base al método de prueba ASTM D240-02 es de 39.9 el cual es mayor comparado con el valor obtenido por Kathirvel en 2016 [79], donde de igual manera utilizo aceite usado de cocina como materia prima, sin embargo estos valores son menores tomando como referencia el combustible diésel, en la figura 6.6 se muestra la comparación del poder calorífico del presente trabajo en comparación por un trabajo previo y con la norma del estándar del diésel como referencia ASTM D975. Generalmente el valor del poder calorífico es varia de acuerdo al tipo de materia prima utilizada y oscilan entre 39-41 MJ/kg, indicando que un valor alto de poder calorífico libera mas calor y causa una mejora en el rendimiento del motor durante la combustión [80].

En la tabla 6.1 se muestra un resumen de las propiedades determinadas del Bio-reactor, Bio-Lab y el Bio-Referencia.

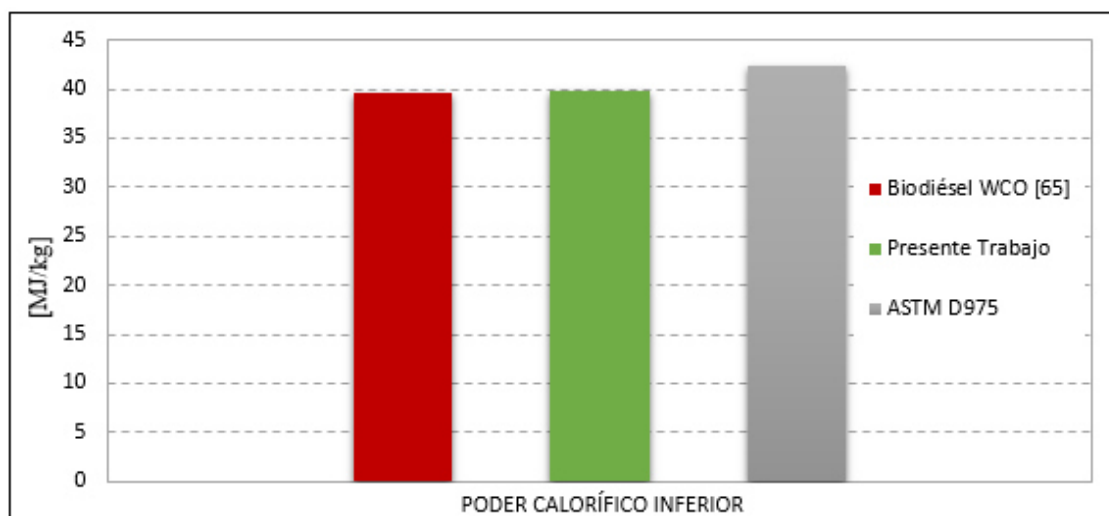


Figura 6.6: Comparación del Poder calorífico.

Tabla 6.1: Resumen de la propiedades obtenidas de los 3 biodiésel

| Combustible | (ρ_{15}) Kg/m^3 | V_{40} (mm^2/s) | IC |
|--------------------|---------------------------|------------------------|-----------|
| Bio-Reactor | 863.70 | 7.16 | 64.81 |
| Bio-Lab | 862.25 | 6.98 | 64.60 |
| Bio-Referencia | 885.25 | 7.85 | 55.48 |

6.6 COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DETERMINADAS.

Por ultimo, en la tabla 6.2 se muestra una comparación de las propiedades determinadas del biodiésel elaborado en el reactor, en comparación con los estándares de calidad del combustible diésel y el biodiésel en base la norma ASTM D975 y ASTM 6751 mostrando que el combustible biodiésel obtenido en esta investigación posee muchas de las características que exigen los estándares de calidad de los combustibles

en la actualidad y este pudiese ser una alternativa de combustible como sustituto combustibles derivados del petroleo.

Tabla 6.2: Comparación de las propiedades del biodiésel con el diésel

| Propiedades | Diésel | Biodiésel | Presente Investigación |
|---|------------------|--------------------|-------------------------------|
| Estándar del combustible | ASTM D975 | ASTM 6751 | |
| Composición del combustible | C10-21HC | C12-22 FAME | C12-22 FAME |
| Densidad a 15 °C (kg/m ³) | 840 | 860-900 (EN 14214) | 863.70 |
| Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s) | 4.59 | 1.9-6.0 | 7.16 |
| Número de cetano | 45 | 47 | 64.81 |
| Temperatura de destilación al 90 % del volumen recuperado (°C) | 337 | 360 max | 346 |
| Poder Calorífico (MJ/kg) | 42.9 | 39.6 | 39.9 |

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

En base al presente trabajo realizado y como primera parte, se logro el diseño y construcción del reactor tipo batch con capacidad de 50 litros, donde se logro la producción de biodiésel, con ello se cumple parte de los objetivos planteados al inicio de la presente investigación logrando destacar lo siguiente:

- El diseño y construcción del prototipo para la producción de biocombustibles, y mas en especifico biodiésel es de gran beneficio para el grupo de investigación del GETR (Grupo de investigación de energías térmicas y renovables) ya que se crea una cadena que inicia desde la producción del combustible, caracterización hasta la inyección del mismo.
- El efecto de la relación molar, aceite/metanol es una de las variables determinantes en el rendimiento final del combustible biodiésel.
- La propiedades físico-químicas del combustible biodiésel se encuentran dentro de los rangos establecidos por los estándares de calidad del los combustibles.
- El método de destilación en base a la norma ASTM D86-04, es de gran ayuda ya que proporciona datos de temperaturas de ebullición para el calculo de la propiedades como:
- El índice de cetano, en el cual se obtuvo un valor de 64.81, un valor superior a lo establecido por la norma ATSM D6751, con lo que se garantiza que el biodiésel no tendrá dificultades en su encendido y funcionamiento.
- El valor de la densidad a 15 °C se encuentra dentro del rango establecido por la norma EN-14214.
- Con la producción del biodiésel se contribuye a tratar de mitigar parte de los gases de efecto invernadero que se generan por el uso excesivo de combustibles de origen fósil.

CAPÍTULO 8

TRABAJOS FUTUROS

Como trabajos futuros del presente trabajo, se plantean las siguientes actividades:

- En principio el prototipo se ha diseñado para la producción de biodiésel y bioetanol, sin embargo en el trabajo realizado solo se llegó hasta la producción de biodiésel, por tal motivo se propone relizar el proceso de fermentación para la obtención de etanol y lograr que el prototipo sea multifuncional.
- Para el caso del biodiésel, debido a la relación molar de aceite/metanol utilizada (6:1), es necesario instalar un sistema de recuperación del metanol en exceso.
- En el tanque decantador, es necesario la instalacion de una mirilla para poder observar la separación de fases que existe entre el biodiésel y glicerol formado.
- Realizar un análisis mediante cromatografía para determinar la composición química del biodiésel y ver como este afecta a las propiedades finales de combustible biodiésel, además de medir el porcentaje de pureza del mismo.
- Por último, se propone que el biodiésel elaborado en el reactor sea utilizado en la maqueta a volumen constante que se cuenta en el LIITE, con la finalidad de evaluar las propiedades macroscópicas en el proceso de inyección del biodiésel.

APÉNDICE A

ANEXOS

A.1 PLANOS DEL PROTOTIPO.

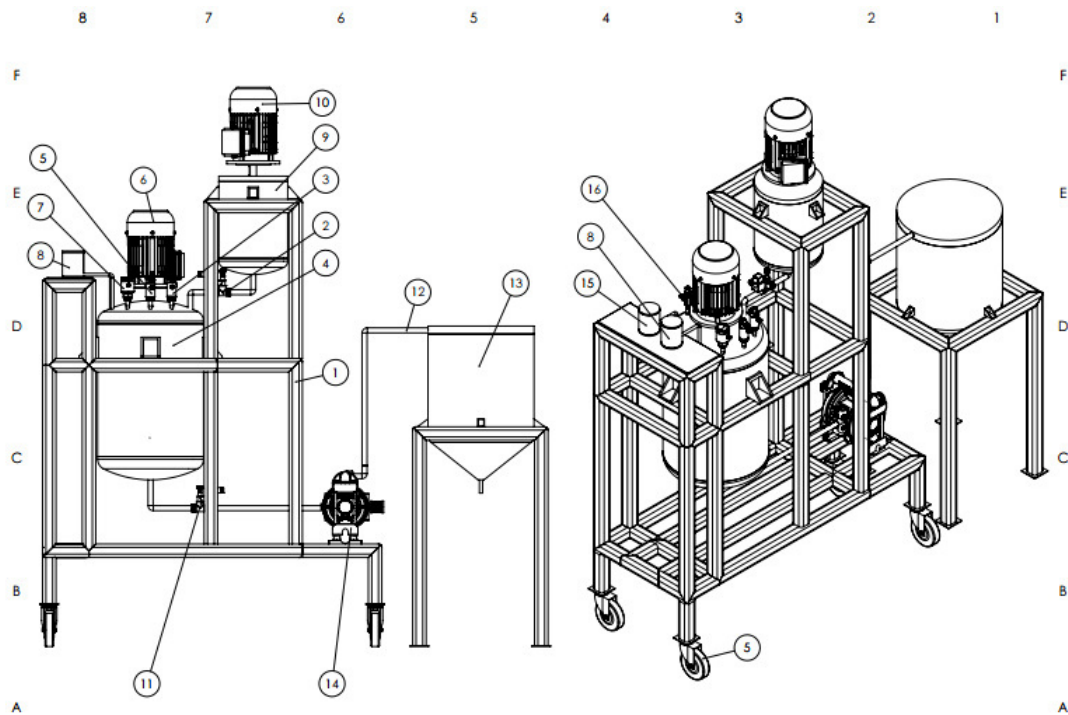


Figura A.1: Diagrama esquemático del prototipo completo.

A.2 DIMENSIONES DEL RECIPIENTE BATCH

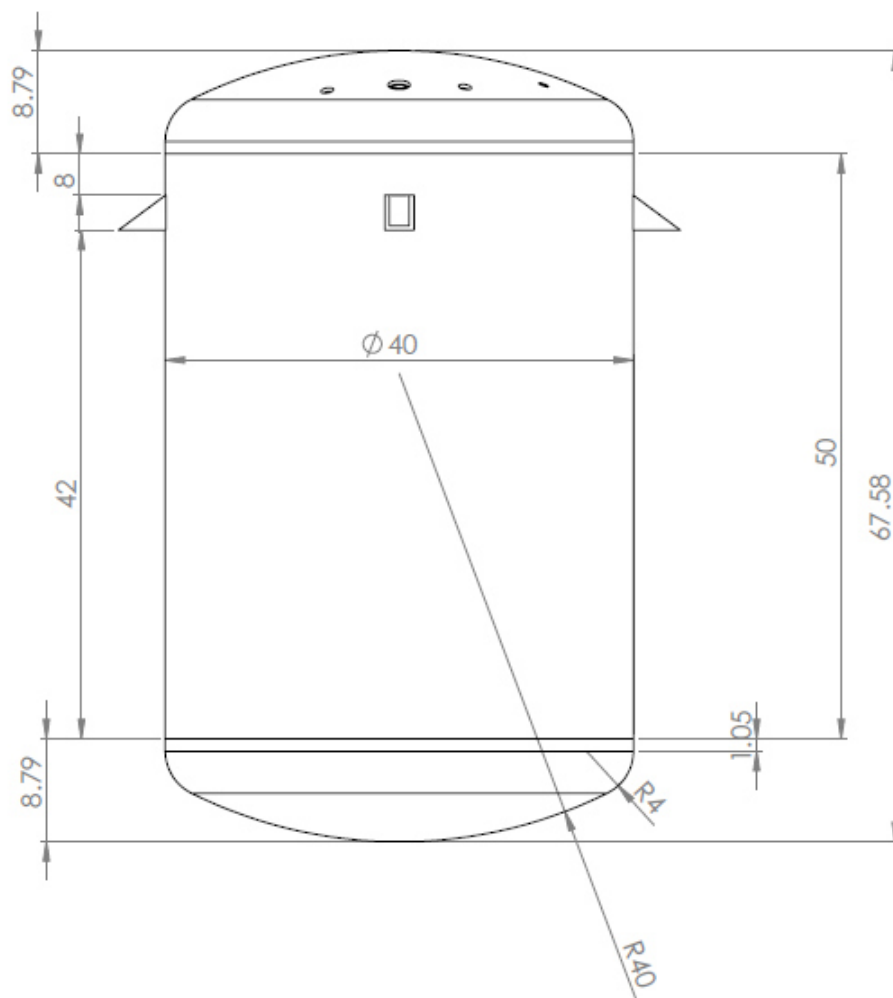


Figura A.2: Dimensiones del reactor Batch.

A.3 DIMENSIONES DEL RECIPIENTE METÓXIDO

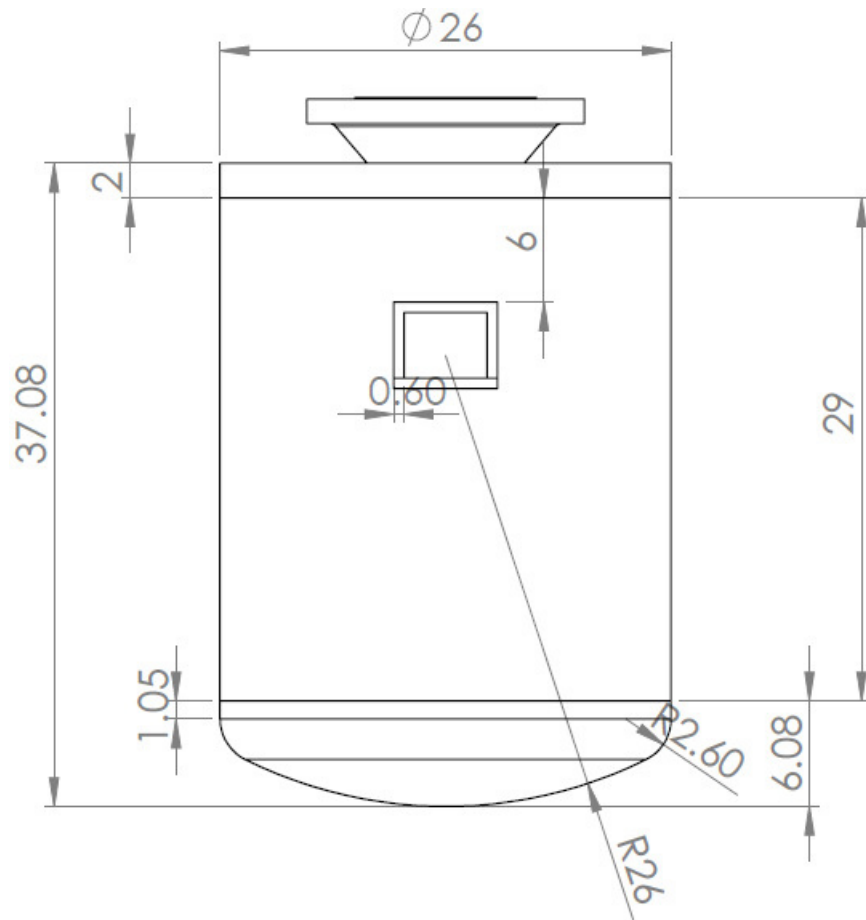


Figura A.3: Dimensiones del tanque métoxido.

A.4 DIMENSIONES DEL RECIPIENTE DECANTADOR

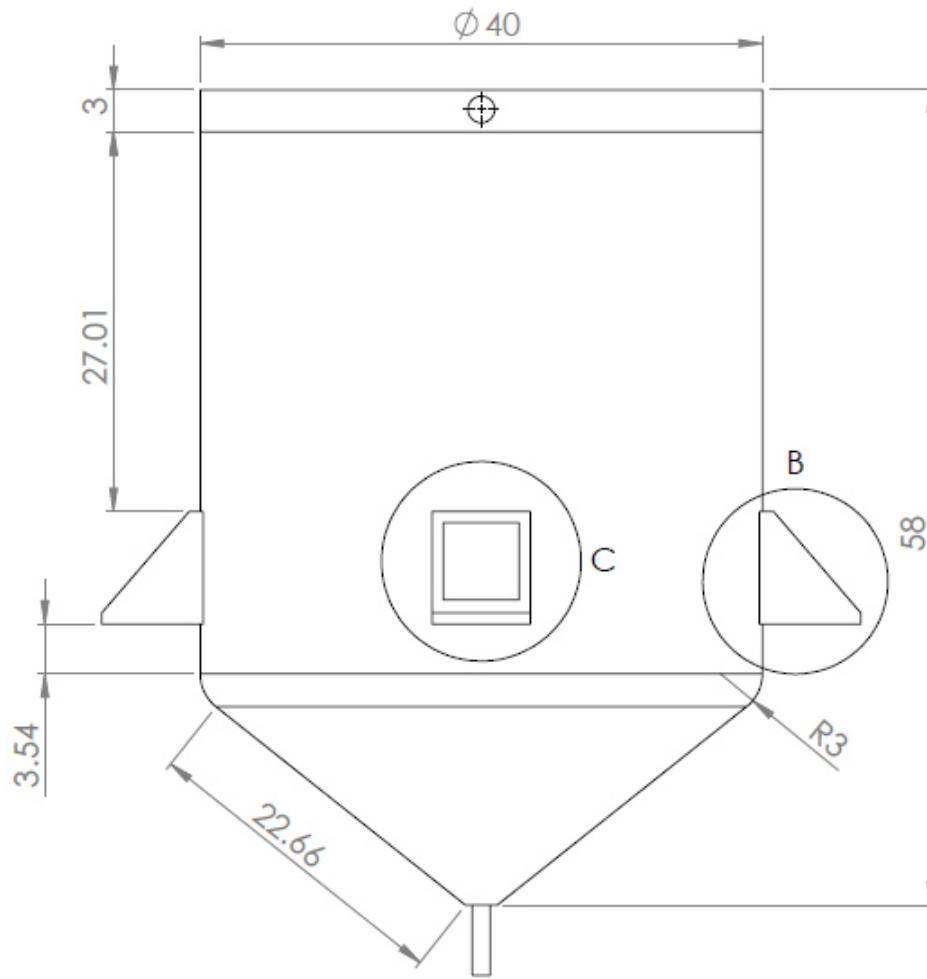


Figura A.4: Dimensiones del tanque decantador.

A.5 DATOS DE DESTILACIÓN BIODIÉSEL .

Tabla A.1: Biodiésel elaborado en el reactor

| | Observado | Corregido |
|---------------------------|------------------|------------------|
| Presión barométrica (kPa) | 102 | 101.3 |
| % Vol. Recuperado | Temperatura (°F) | Temperatura (°F) |
| IBP | 604.4 | 603.84 |
| 5 | 615.2 | 614.64 |
| 10 | 622.4 | 621.83 |
| 15 | 622.4 | 621.83 |
| 20 | 622.4 | 621.83 |
| 25 | 624.2 | 623.63 |
| 30 | 626 | 625.43 |
| 35 | 626 | 625.43 |
| 40 | 626 | 625.43 |
| 45 | 626 | 625.43 |
| 50 | 627.8 | 627.23 |
| 55 | 629.6 | 629.03 |
| 60 | 629.6 | 629.03 |
| 65 | 629.6 | 629.03 |
| 70 | 631.4 | 630.83 |
| 75 | 633.2 | 632.62 |
| 80 | 636.8 | 636.82 |
| 85 | 644 | 643.42 |
| 90 | 654.8 | 654.21 |
| 95 | 672.8 | 672.20 |
| FBP | 676.4 | 675.80 |
| % Vol. Total recuperado | 98 | 98.028 |
| % Vol. Residuo | 1.2 | 1.142 |
| % Vol. Pérdidas | 0.8 | 0.828 |

Tabla A.2: Biodiésel comercial de referencia

| | Observado | Corregido |
|---------------------------|-----------------|-----------------|
| Presión Barométrica (kPa) | 102.27 | 101.3 |
| % Vol. Recuperado | Temperatura(°F) | Temperatura(°F) |
| IBP | 215.6 | 215.173452 |
| 5 | 611.6 | 610.827744 |
| 10 | 618.8 | 618.021459 |
| 15 | 622.4 | 621.618316 |
| 20 | 622.4 | 621.618316 |
| 25 | 622.4 | 621.618316 |
| 30 | 626 | 625.215173 |
| 35 | 626 | 625.215173 |
| 40 | 626 | 625.215173 |
| 45 | 626 | 625.215173 |
| 50 | 627.8 | 627.013602 |
| 55 | 629.6 | 628.81203 |
| 60 | 629.6 | 628.81203 |
| 65 | 631.4 | 630.610459 |
| 70 | 633.2 | 632.408887 |
| 75 | 633.2 | 632.408887 |
| 80 | 636.8 | 636.005745 |
| 85 | 640.4 | 639.602602 |
| 90 | 651.2 | 650.393173 |
| 95 | 669.2 | 668.377459 |
| FBP | 676.4 | 675.571174 |
| % Vol. Total Recuperado | 98 | 98.041394 |
| % Vol. Residuo | 1.2 | 1.11721195 |
| % Vol. Perdididas | 0.8 | 0.84139403 |

Tabla A.3: Biodiésel nivel laboratorio

| | Observado | Corregido |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| Presión Barométrica (kPa) | 102.27 | 101.3 |
| % Vol. Recuperado | Temperatura(°F) | Temperatura(°F) |
| IBP | 215.6 | 215.173452 |
| 5 | 611.6 | 610.827744 |
| 10 | 618.8 | 618.021459 |
| 15 | 622.4 | 621.618316 |
| 20 | 622.4 | 621.618316 |
| 25 | 622.4 | 621.618316 |
| 30 | 626 | 625.215173 |
| 35 | 626 | 625.215173 |
| 40 | 626 | 625.215173 |
| 45 | 626 | 625.215173 |
| 50 | 627.8 | 627.013602 |
| 55 | 629.6 | 628.81203 |
| 60 | 629.6 | 628.81203 |
| 65 | 631.4 | 630.610459 |
| 70 | 633.2 | 632.408887 |
| 75 | 633.2 | 632.408887 |
| 80 | 636.8 | 636.005745 |
| 85 | 640.4 | 639.602602 |
| 90 | 651.2 | 650.393173 |
| 95 | 669.2 | 668.377459 |
| FBP | 676.4 | 675.571174 |
| % Vol. Total Recuperado | 98 | 98.041394 |
| % Vol. Residuo | 1.2 | 1.11721195 |
| % Vol. Perididas | 0.8 | 0.84139403 |

REFERENCIAS

- [1] Luis Carlos Fernández-Linares, Jorge Montiel-Montoya, Aarón Millán-Oropeza, and Jesús Agustín Badillo-Corona. Producción de biocombustibles a partir de microalgas. *Ra Ximhai*, 8(3b):101–115, 2012.
- [2] Mustafa Balat. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production—a review of current work. *Energy Conversion and Management*, 52(2):1479–1492, 2011.
- [3] Mine Tükenmez and Erhan Demireli. Renewable energy policy in turkey with the new legal regulations. *Renewable Energy*, 39(1):1–9, 2012.
- [4] Andrea Larios Vázquez. La energía renovable en México: perspectivas desde el balance nacional de energía 2012. *Economía Informa*, 385:90–99, 2014.
- [5] IEA Statistics. Co2 emissions from fuel combustion-highlights. *IEA, Paris* <http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>. Cited July, 2011.
- [6] Abebe K Endalew, Yohannes Kiros, and Rolando Zanzi. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and bioenergy*, 35(9):3787–3809, 2011.
- [7] Juan Carlos Solís and Claudia Sheinbaum. Energy consumption and greenhouse gas emission trends in Mexican road transport. *Energy for Sustainable Development*, 17(3):280–287, 2013.
- [8] Claudia Sheinbaum-Pardo, Andrea Calderón-Irazoque, and Mariana Ramírez-Suárez. Potential of biodiesel from waste cooking oil in Mexico. *Biomass and bioenergy*, 56:230–238, 2013.

- [9] Assia Mansouri, Rachida Rihani, Aicha Nadia Laoufi, and Melek Özkan. Production of bioethanol from a mixture of agricultural feedstocks: Biofuels characterization. *Fuel*, 185:612–621, 2016.
- [10] Reena Tiwari, Robert Cervero, and Lee Schipper. Driving co 2 reduction by integrating transport and urban design strategies. *Cities*, 28(5):394–405, 2011.
- [11] Manuel García Rodríguez, José Luis Sánchez Cebrián, and Alberto Gonzalo Callejo. Estudio y simulación del proceso de producción de biodiésel: Aplicación a la predicción de las propiedades físicas. 2012.
- [12] D Darnoko and Munir Cheryan. Continuous production of palm methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12):1269–1272, 2000.
- [13] Carmen Stavarache, M Vinatoru, Y Maeda, and H Bandow. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(4):413–417, 2007.
- [14] Juan Sun, Jingxi Ju, Lei Ji, Lixiong Zhang, and Nanping Xu. Synthesis of biodiesel in capillary microreactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5):1398–1403, 2008.
- [15] Himanshu Lodha, Roshan Jachuck, and Saravanan Suppiah Singaram. Intensified biodiesel production using a rotating tube reactor. *Energy & Fuels*, 26(11):7037–7040, 2012.
- [16] Anh N Phan, Adam P Harvey, and Valentine Eze. Rapid production of biodiesel in mesoscale oscillatory baffled reactors. *Chemical Engineering & Technology*, 35(7):1214–1220, 2012.
- [17] Madhu Agarwal, Sunny Soni, Kailash Singh, SP Chaurasia, and RK Dohare. Biodiesel yield assessment in continuous-flow reactors using batch reactor conditions. *International journal of green energy*, 10(1):28–40, 2013.

- [18] Rajesh K Kumar, KT Prasanna, Balakrishna Gowda, et al. Design and performance study on polypropylene biodiesel pilot plant for non-edible oils. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 3(2):79–86, 2013.
- [19] Mohammad Emal Qazizada. Design of a batch stirred fermenter for ethanol production. *Procedia Engineering*, 149:389–403, 2016.
- [20] AA Flores Hernández, M Flores Montiel, J Reyes Reyes, and CM Astorga Zaragoza. Diseño y modelado de un bioreactor tipo batch y continuo para aplicaciones de control automático, 2013.
- [21] Ayhan Demirbas. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy conversion and management*, 50(1):14–34, 2009.
- [22] Tertsegha John-Paul Ivase, Hadiza Bobbo, Tanimu A Tagago, and Denen D Nyakuma. A review of moringa oleifera seed oil as feedstock for biodiesel production.
- [23] M Canakci and H Sanli. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 35(5):431–441, 2008.
- [24] Puneet Verma, MP Sharma, and Gaurav Dwivedi. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56:319–333, 2016.
- [25] Ambarish Datta, Samiddha Palit, and Bijan Kumar Mandal. An experimental study on the performance and emission characteristics of a ci engine fuelled with jatropha biodiesel and its blends with diesel. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 28(5):1961–1966, 2014.
- [26] Hideki Fukuda, Akihiko Kondo, and Hideo Noda. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of bioscience and bioengineering*, 92(5):405–416, 2001.

- [27] Jouan Manuel García Camús and José Ángel García Laborda. *Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol*. CEIM; Dirección General de Universidades e Investigación, 2006.
- [28] Pahola T Benavides and Urmila Diwekar. Optimal control of biodiesel production in a batch reactor: Part i: Deterministic control. *Fuel*, 94:218–226, 2012.
- [29] Juan Manuel García and J García. Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. *Informe de Vigilancia Tecnológica*, 2006.
- [30] Ulf Schuchardt, Ricardo Sercheli, and Rogério Matheus Vargas. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3):199–210, 1998.
- [31] Svetlana Nikolić, Ljiljana Mojović, Marica Rakin, and Dušanka Pejin. Bioethanol production from corn meal by simultaneous enzymatic saccharification and fermentation with immobilized cells of *saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*. *Fuel*, 88(9):1602–1607, 2009.
- [32] Paul Alain Kouteu Nanssou, Yvette Jiokap Nono, and César Kapseu. Pretreatment of cassava stems and peelings by thermohydrolysis to enhance hydrolysis yield of cellulose in bioethanol production process. *Renewable Energy*, 97:252–265, 2016.
- [33] Federico Ganduglia, José Guillermo León, R Gasparini, ME Rodríguez, GJ Huarte, J Estrada, and E Filgueiras. Manual de biocombustibles. Technical report, IICA, ARPEL, 2009.
- [34] Yolanda Lechón. *Análisis de ciclo de vida de combustibles alternativos para el transporte*. Ministerio de Medio Ambiente, 2006.
- [35] Laboratorio de Procesos de Separación. Proyecto final: Producción de bioetanol. 2008.
- [36] Renewable Fuels Association et al. Going global: 2015 ethanol industry outlook. *Washington, DC*, 2015.

- [37] Harold Schobert. *Chemistry of fossil fuels and biofuels*. Cambridge University Press, 2013.
- [38] Jeremy Mark Berg, Lubert Stryer, and John L Tymoczko. *Bioquímica*. Reverté, 2007.
- [39] N Aziz and IM Mujtaba. Optimal operation policies in batch reactors. *Chemical Engineering Journal*, 85(2):313–325, 2002.
- [40] H Scott Fogler. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson educación, 2001.
- [41] Pierre Trambouze and Jean-Paul Euzen. *Chemical reactors*. Editions OPHRYS, 2004.
- [42] D Darnoko and Munir Cheryan. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12):1263–1267, 2000.
- [43] Raymond K Sinnott and Gavin Towler. *Chemical engineering design: SI Edition*. Elsevier, 2009.
- [44] RK Skinnet. Coulson & richardson's chemical engineering, 1993.
- [45] ASME Boiler and Pressure Vessel Code. Section viii division 1. *NG-3000*, 2004.
- [46] F Megyesy et al. *Manual de recipientes a presión*. limusa, 2000.
- [47] Dennis R Moss. *Pressure vessel design manual*. Elsevier, 2004.
- [48] J Smith and P Harriot. Operaciones unitarias en ingeniería química. *Editorial McGraw-Hill*, 2002.
- [49] Manrique Rebaza and Jim Anthony. Diseño de un recipiente a presión con un sistema de agitación para el procesamiento de biodiesel de 3 m³ de capacidad. 2011.

- [50] Peter Harriott, Warren L McCabe, and Julian C Smith. *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 1991.
- [51] Kerim Yapici, Bulent Karasozen, Michael Schäfer, and Yusuf Uludag. Numerical investigation of the effect of the rushton type turbine design factors on agitated tank flow characteristics. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(8):1340–1349, 2008.
- [52] Robert H Perry and Don W Green. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill Professional, 1999.
- [53] Mahsa Taghavi, Ramin Zadghaffari, Jafarsadegh Moghaddas, and Yousef Moghaddas. Experimental and cfd investigation of power consumption in a dual rushton turbine stirred tank. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(3):280–290, 2011.
- [54] F Holland and R Bragg. *Fluid Flow for Chemical and Process Engineers*. Butterworth-Heinemann, 1995.
- [55] Julián Simón Calero. Discharge from vessels and tanks. *The Genesis of Fluid Mechanics, 1640–1780*, pages 271–292, 2008.
- [56] M Franchini and L Lanza. Use of torricelli's equation for describing leakages in pipes of different elastic materials, diameters and orifice shape and dimensions. *Procedia Engineering*, 89:290–297, 2014.
- [57] Xingzhong Yuan, Jia Liu, Guangming Zeng, Jingang Shi, Jingyi Tong, and Guohe Huang. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high ffa to biodiesel using response surface methodology. *Renewable Energy*, 33(7):1678–1684, 2008.
- [58] Puneet Verma, MP Sharma, and Gaurav Dwivedi. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56:319–333, 2016.

- [59] YC Sharma and B Singh. Development of biodiesel: current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6):1646–1651, 2009.
- [60] Nghi T Nguyen. Optimization of biodiesel production plants. 2012.
- [61] Yen Zhang, MA Dube, DDL McLean, and M Kates. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. *Bioresourcetechnology*, 89(1):1–16, 2003.
- [62] Merve Cetinkaya and Filiz Karaosmanoğlu. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy & fuels*, 18(6):1888–1895, 2004.
- [63] Jose M Encinar, Juan F Gonzalez, and Antonio Rodríguez-Reinares. Biodiesel from used frying oil. variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(15):5491–5499, 2005.
- [64] Helga G Aleme and Paulo JS Barbeira. Determination of flash point and cetane index in diesel using distillation curves and multivariate calibration. *Fuel*, 102:129–134, 2012.
- [65] ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants. *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*. ASTM International, 2009.
- [66] Sydney Young, Ernest Briggs, et al. Distillation principles and processes. 1922.
- [67] Karen Schou Pedersen, Aage Fredenslund, and Per Thomassen. *Properties of oils and natural gases*, volume 5. Gulf Pub Co, 1989.
- [68] American Society for Testing and Materials. *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*. ASTM International, 2012.
- [69] ASTM C127. Standard test method for density, relative density (specific gravity), and absorption of coarse aggregate, 2012.

- [70] Mohammad R Riazi and Taher A Al-Sahhaf. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils. *Fluid Phase Equilibria*, 117(1-2):217–224, 1996.
- [71] Prasenjeet Ghosh. Predicting the effect of cetane improvers on diesel fuels. *Energy & Fuels*, 22(2):1073–1079, 2008.
- [72] ASTM International. *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (precision Method)*. ASTM International, 2013.
- [73] Michael S Graboski and Robert L McCormick. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in energy and combustion science*, 24(2):125–164, 1998.
- [74] Abdelaziz E Atabani, Arridina S Silitonga, Irfan Anjum Badruddin, TMI Mahlia, HH Masjuki, and S Mekhilef. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(4):2070–2093, 2012.
- [75] Gerhard Knothe and Kevin R Steidley. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84(9):1059–1065, 2005.
- [76] Gerhard Knothe and Luis F Razon. Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58:36–59, 2017.
- [77] HM Mahmudul, FY Hagos, R Mamat, A Abdul Adam, WFW Ishak, and R Ale-nezi. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72:497–509, 2017.
- [78] Bhupendra Singh Chauhan, Naveen Kumar, Yong Du Jun, and Kum Bae Lee. Performance and emission study of preheated jatropha oil on medium capacity diesel engine. *Energy*, 35(6):2484–2492, 2010.

- [79] S Kathirvel, Apurba Layek, and S Muthuraman. Exploration of waste cooking oil methyl esters (wcome) as fuel in compression ignition engines: A critical review. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19(2):1018–1026, 2016.
- [80] A Masjuki Ashraful, HH Masjuki, MA Kalam, IM Rizwanul Fattah, S Imtenan, SA Shahir, and HM Mobarak. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: a review. *Energy Conversion and Management*, 80:202–228, 2014.