

ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN CONDICIONES NO CONVENCIONALES A PARTIR DE ACEITE DE PALMA.

Liseth Chacón Molina



Los combustibles desempeñan un papel fundamental en el diario vivir, de manera especial en los sectores automotriz e industrial.

Petróleo carbón y gas natural → contaminación ambiental

→ recursos no renovables

Existe la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía



BIODIESEL

INTRODUCCIÓN

Varios estudios se han llevado a cabo con el fin de determinar la mejor alternativa para la síntesis de biodiesel.

La vía más común para la síntesis de biodiesel es la *transesterificación catalítica homogénea*. Sin embargo, presenta varias desventajas.

La alternativa que soluciona la mayor parte de los inconvenientes es la producción de biodiesel en *condiciones supercríticas de metanol*.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar los parámetros de reacción para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma, en condiciones no convencionales de presión y temperatura, para establecer las condiciones óptimas.

Objetivos específicos

- Determinar la densidad, acidez libre y pérdida por calentamiento del aceite de palma, según la norma NTE INEN 1640:2012.
- Sintetizar biodiesel de “referencia” a las condiciones óptimas de reacción descritas en investigaciones previas (55 °C, 1 atm, 6:1 de relación molar metanol: aceite, 0,5 %p/p de catalizador y 60 minutos), que cumpla con las especificaciones de: densidad, viscosidad cinemática y punto de inflamación de la norma NTE INEN 2482:2009; y determinar su contenido de ésteres mediante GC/MS



Objetivos específicos

- Determinar las condiciones óptimas de reacción para la producción de biodiesel, mediante un diseño factorial 2^k , que involucre las variables: temperatura, presión, relación molar alcohol: aceite y tiempo de reacción de entre los niveles: 55-75 °C, 1-5 atm, 4:1-6:1 y 30-60 minutos respectivamente.
- Caracterizar las muestras de biodiesel obtenidas, determinando la densidad, viscosidad cinemática y punto de inflamación según la norma NTE INEN 2482:2009, para analizar la influencia de las variables de reacción en dichas propiedades.

Caracterización aceite de palma

DANOLIN FRI 3317

Norma NTE INEN 1640 : Aceite comestible de Palma africana. Requisitos.

1. Densidad a 25°C

Según NTE INEN 035 → Método del picnómetro.

2. Acidez libre

Según NTE INEN 038 → Método de Valoración con NaOH.

3. Pérdida por calentamiento

Según NTE INEN 039 → Método de la estufa.

Diseño experimental

Se empleó un diseño factorial 2^k

Factores (variables independientes)	Niveles	
	Alto (+)	Bajo (-)
Temperatura (A)	75 °C	55 °C
Presión (B)	5 atm	1 atm
Relación molar metanol: aceite de palma (C)	6:1 mol	4:1 mol
Tiempo de reacción (D)	60 min.	30 min.

Variable respuesta → *Área total de metil ésteres*

Restricciones % de catalizador : 0,5%
Velocidad de agitación: 200 rpm



DESARROLLO EXPERIMENTAL

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo de reacción
1	75	5	4:1	60
2	75	1	6:1	30
3	75	5	6:1	30
4	75	1	4:1	30
5	55	5	4:1	60
6	55	5	4:1	30
7	55	1	6:1	30
8	55	1	4:1	30
9	75	1	6:1	60
10	55	5	6:1	60
11	75	1	4:1	60
12	55	1	6:1	60
13	75	5	6:1	60
14	55	5	6:1	30
15	75	5	4:1	30
16	55	1	4:1	60

Diseño experimental

El plan experimental se obtuvo mediante el software STATGRAPHICS Centurion XVI.II

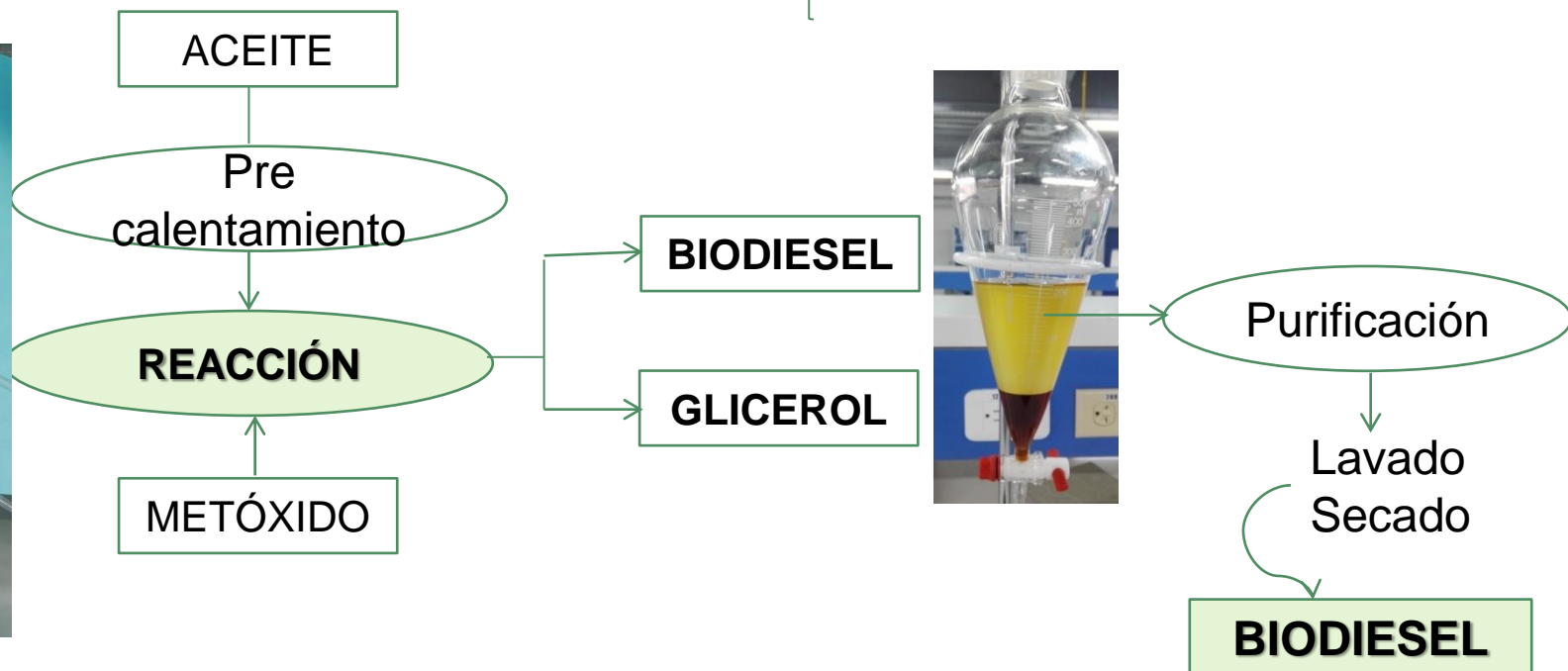


DESARROLLO EXPERIMENTAL

Metodología para la obtención de Biodiesel

Obtención de biodiesel de «referencia»

- 55 °C
- Presión atmosférica
- Relación molar 6:1
- 0,5% NaOH
- 60 minutos



DESARROLLO EXPERIMENTAL

Metodología para la obtención de Biodiesel

Obtención de biodiesel según el plan experimental



- Precalentar el aceite 35 °C
- Añadir el metóxido
- Presurizar (ensayos a 5 atm)
- Fijar el valor de temperatura de trabajo
- Encender la agitación
- Tomar el tiempo de reacción
- Despresurizar y descargar los productos

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Metodología para la caracterización de Biodiesel

Norma NTE INEN 2482 : Biodiesel. Requisitos

1. Densidad a 15°C

Método de ensayo : ASTM D7777 → Método del Densímetro digital

2. Viscosidad a 40°C

Método de ensayo : ASTM D445 → Método del Viscosímetro capilar

3. Punto de inflamación

Método de ensayo : ASTM D93 → Método del equipo Pensky-Martens de copa cerrada

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Metodología para la caracterización de Biodiesel

4. Rendimiento de biodiesel

$$\text{Rendimiento de Biodiesel}(\%) = \frac{\text{Biodiesel (g)}}{\text{Aceite empleado (g)}} * 100$$

5. Contenido de ésteres

*Cromatografía de
gases/espectrometría de
masas
GC/MS*

Cualitativa → identificación de metil ésteres

Cuantitativa → Concentración relativa de metil ésteres



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Metodología para la caracterización de Biodiesel

Condiciones GC/MS

Columna:

Capilar Zebron™ ZB-5MS
30 m x 0.25mm
0.25 µm de espesor de película

Parámetro	Condiciones
Gas portador	Helio caudal: 1,5 ml/min
Temperatura horno	120°C – 300°C a 10°C/min
Temperatura inyector y detector	250 °C
Relación de división	1:10
Volumen de muestra	1µL, de una muestra preparada disolviendo 1 µL de biodiesel en 1000 µL de acetona
Espectrómetro de masas	Retraso del disolvente: 4.5 min Escaneo: 50-550 m/z.



RESULTADOS

Caracterización del aceite de palma

Al caracterizar el aceite de palma DANOLIN FRI 3317 se obtuvo:

Propiedad	Valor obtenido
Densidad a 25°C	0,9094 g/ml
Acidez	0,060 %p/p
Humedad	0,018 %p/p

Se recomienda : contenidos inferiores a 0,5 %p/p y 0,06 %p/p de AGL y agua respectivamente.

RESULTADOS

Biodiesel de «referencia»

Los resultados obtenidos de la caracterización del Biodiesel de referencia son:

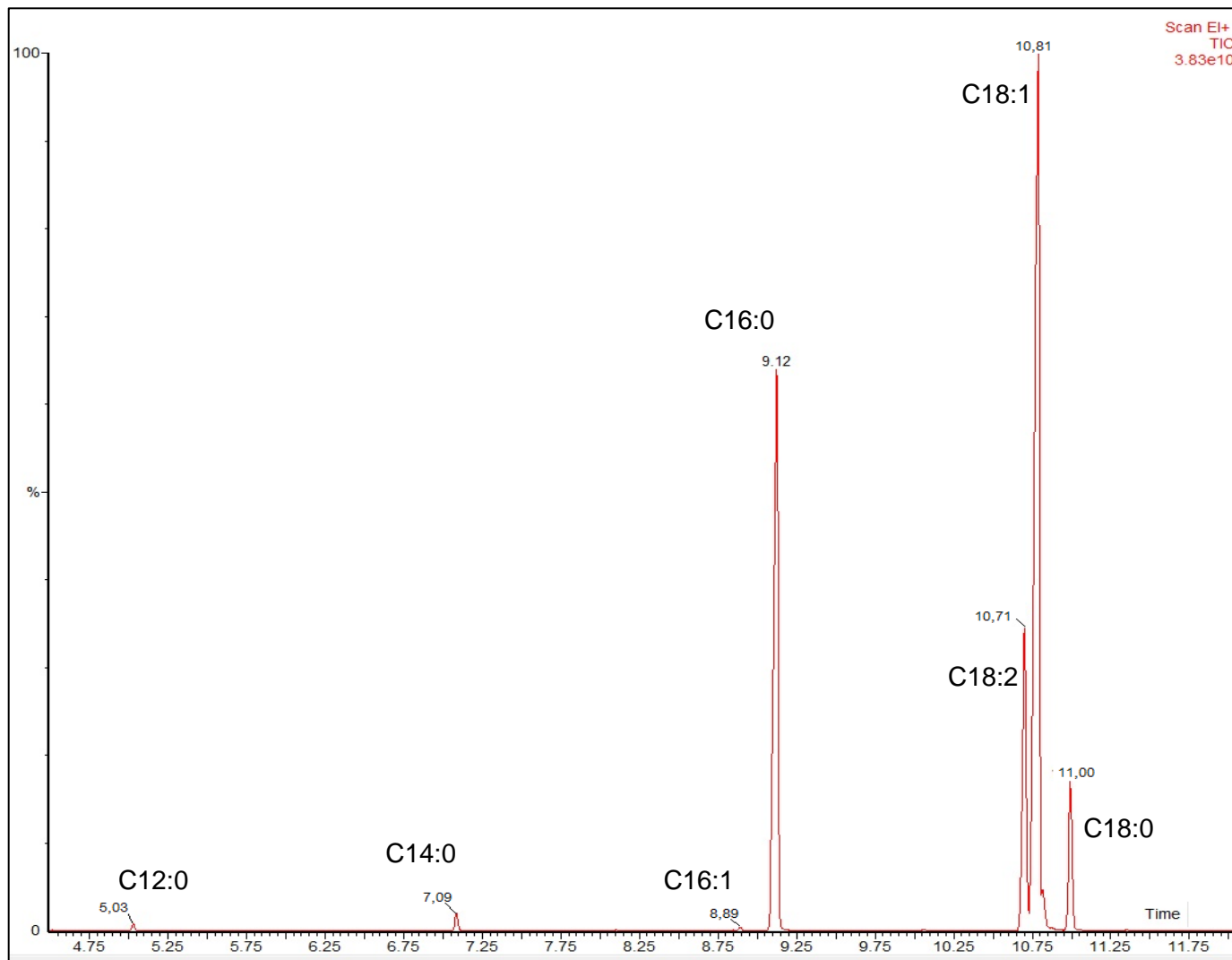
Propiedad	Valor obtenido
Rendimiento	96,12 %.
Densidad a 25 °C	880,65 Kg/m ³
Viscosidad a 40 °C	4,471 mm ² /s
Punto de inflamación	> 157,1 °C

El biodiesel de «referencia» cumple con los requerimientos de calidad de la norma NTE INEN 2482, en cuanto a densidad, viscosidad y punto de inflamación.



RESULTADOS

Biodiesel de «referencia»



Caracterización GC/MS

Cromatograma del biodiesel de «referencia».



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

RESULTADOS

Biodiesel de «referencia»

Para conocer la composición de los FAMES identificados, se integró el área bajo la curva de cada uno de los 7 picos, obteniéndose el área de cada pico y el área total del cromatograma.

N° de pico	Tiempo de retención	Altura del pico	Área del pico	%Área
1	5,03	297981312	6015287	0,224
2	7,09	752800896	16158852	0,601
3	8,89	141713104	3001548.5	0,112
4	9,12	24521273344	801779072	29,834
5	10,71	12733681664	344618752	12,823
6	10,81	37866180608	1355737984	50,447
7	11,00	6508959232	160143040	5,959
		$\Sigma =$	2687454536	

Ácido graso	Contenido promedio (%p/p)
Laúrico (C12:0)	0,2
Mirístico (C14:0)	0,9
Palmítico (C16:0)	39,7
Estearico (C18:0)	4,6
Oleico (C18:1)	42
Linoleico (C18:2)	12,2
Linolénico (C18:3)	0,4

Fuente: (Danec, 2012)



RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo (min)	Densidad (Kg/m ³)
1	75	5	4:1	60	893,90
2	75	1	6:1	30	882,27
3	75	5	6:1	30	889,37
4	75	1	4:1	30	886,13
5	55	5	4:1	60	885,60
6	55	5	4:1	30	886,60
7	55	1	6:1	30	882,77
8	55	1	4:1	30	886,30
9	75	1	6:1	60	881,50
10	55	5	6:1	60	882,23
11	75	1	4:1	60	884,07
12	55	1	6:1	60	881,87
13	75	5	6:1	60	888,17
14	55	5	6:1	30	882,03
15	75	5	4:1	30	891,87
16	55	1	4:1	60	884,80

Densidad a 15 °C

La densidad del biodiesel de los 16 tratamientos, cumple con el requerimiento de la norma NTE INEN 2482:2009



RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo (min)	Viscosidad (mm ² /s)
1	75	5	4:1	60	6,95
2	75	1	6:1	30	4,39
3	75	5	6:1	30	5,40
4	75	1	4:1	30	5,34
5	55	5	4:1	60	4,93
6	55	5	4:1	30	5,35
7	55	1	6:1	30	4,49
8	55	1	4:1	30	5,40
9	75	1	6:1	60	4,43
10	55	5	6:1	60	4,44
11	75	1	4:1	60	4,77
12	55	1	6:1	60	4,47
13	75	5	6:1	60	5,48
14	55	5	6:1	30	4,35
15	75	5	4:1	30	6,45
16	55	1	4:1	60	4,79

Viscosidad cinemática a 40 °C

Los ensayos 1, 3, 4, 6, 8, 13, y 15 no cumplen con los parámetros de calidad establecidos en la norma NTE INEN 2482



RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-p
A: Temperatura	1,55626	1	1,55626	27,30	0,0034
B: Presión	1,73581	1	1,73581	30,45	0,0027
C: Relación molar	2,66506	1	2,66506	46,76	0,0010
D: Tiempo	0,0517562	1	0,051756	0,91	0,3844
AB	1,84281	1	1,84281	32,33	0,0023
AC	0,0742562	1	0,074256	1,30	0,3054
AD	0,0637562	1	0,063756	1,12	0,3386
BC	0,138756	1	0,138756	2,43	0,1794
BD	0,124256	1	0,124256	2,18	0,1998
CD	0,104006	1	0,104006	1,82	0,2347
Error total	0,284981	5	0,056996		
Total	8,64169	15			

R-cuadrada = 96.7023 %; Error estándar del est. = 0,238739

Viscosidad cinemática a 40 °C

4 efectos:

- Temperatura
- Presión
- Relación molar
- Temperatura-presión

→ 4:1 metanol:aceite

→ 75 °C – 5 atm



RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Punto de inflamación

El punto de inflamación de las 16 muestras de biodiesel, resultó ser $> 157,1^{\circ}\text{C}$.

El alto punto de inflamación revela que no existe remanentes de metanol en el biodiesel.

RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo (min)	Rendimiento de Biodiesel (%)
1	75	5	4:1	60	31,02
5	55	5	4:1	60	92,05
11	75	1	4:1	60	72,43
16	55	1	4:1	60	71,16
13	75	5	6:1	60	43,80
10	55	5	6:1	60	92,15
9	75	1	6:1	60	85,75
12	55	1	6:1	60	94,12
15	75	5	4:1	30	46,69
6	55	5	4:1	30	91,49
4	75	1	4:1	30	78,37
8	55	1	4:1	30	70,38
3	75	5	6:1	30	52,48
14	55	5	6:1	30	95,93
2	75	1	6:1	30	93,28
7	55	1	6:1	30	87,89

Rendimiento a Biodiesel

- Los mejores rendimientos se obtuvieron al 55 °C – 5 atm.
- Sin embargo en los tratamientos 6:1 y 60 minutos, el rendimiento es mayor a 1 atm.
- Los rendimientos más bajos, corresponden a los ensayos a 75°C y 5 atm.



RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo de reacción (min)	Área total de metil ésteres
1	75	5	4:1	60	3188660850
2	75	1	6:1	30	4125448711
3	75	5	6:1	30	3950696335
4	75	1	4:1	30	1634945107
5	55	5	4:1	60	4742538875
6	55	5	4:1	30	2585315474
7	55	1	6:1	30	2489986609
8	55	1	4:1	30	1418551197
9	75	1	6:1	60	2040604599
10	55	5	6:1	60	3565887426
11	75	1	4:1	60	1412674661
12	55	1	6:1	60	3231908681
13	75	5	6:1	60	2990584394
14	55	5	6:1	30	3324401472
15	75	5	4:1	30	3744749811
16	55	1	4:1	60	2423654176

Contenido de Metil ésteres (GC/MS)

Las condiciones que proporcionan mayor contenido relativo de FAMEs son: *55 °C, 5 atm, 4:1 metanol:aceite y 60 minutos de reacción*

El área de metil ésteres del mejor ensayo resultó ser mayor al área del biodiesel de «referencia» (A=2687454536)



RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo (min)	Área total de metil ésteres	Rendimiento de Biodiesel (%)
1	75	5	4:1	60	3188660850	31,02
5	55	5	4:1	60	4742538875	92,05
11	75	1	4:1	60	1347448903	72,43
16	55	1	4:1	60	2292057526	71,16
13	75	5	6:1	60	2990584394	43,80
10	55	5	6:1	60	3565887426	92,15
9	75	1	6:1	60	2040604599	85,75
12	55	1	6:1	60	3231908681	94,12
15	75	5	4:1	30	3744749811	46,69
6	55	5	4:1	30	2585315474	91,49
4	75	1	4:1	30	1553638569	78,37
8	55	1	4:1	30	1352244388	70,38
3	75	5	6:1	30	3950696335	52,48
14	55	5	6:1	30	3324401472	95,93
2	75	1	6:1	30	4125448711	93,28
7	55	1	6:1	30	2489986609	87,89

Contenido de Metil ésteres (GC/MS)

En función del área total de metil ésteres; los 3 mejores tratamientos son: 5, 2, 3.

Mientras que 3 peores son: 8, 11, y 4, con contenidos de ésteres aproximadamente 3 veces menores al del mejor ensayo.



RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Análisis de la influencia de los parámetros de reacción significativos

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-p
A: Temperatura	3,21447E16	1	3,21447E16	0,25	0,6408
B: Presión	5,48143E18	1	5,48143E18	41,98	0,0013
C: Relación molar	1,33307E18	1	1,33307E18	10,21	0,0241
D: Tiempo	7,70337E15	1	7,70337E15	0,06	0,8177
AB	5,72075E13	1	5,72075E13	0,00	0,9841
AC	1,82213E17	1	1,82213E17	1,40	0,2906
AD	3,96183E18	1	3,96183E18	30,34	0,0027
BC	1,87535E18	1	1,87535E18	14,36	0,0128
BD	1,24952E17	1	1,24952E17	0,96	0,3729
CD	1,25114E18	1	1,25114E18	9,58	0,0270
Error total	6,52818E17	5	1,30564E17		
Total	1,49027E19	15			

R-cuadrada = 95,6195 %; Error estándar del est. = 3.61336E8

5 efectos son estadísticamente significativos:

- Presión
- Relación molar
- Temperatura - tiempo
- Presión - relación molar
- Relación molar - tiempo

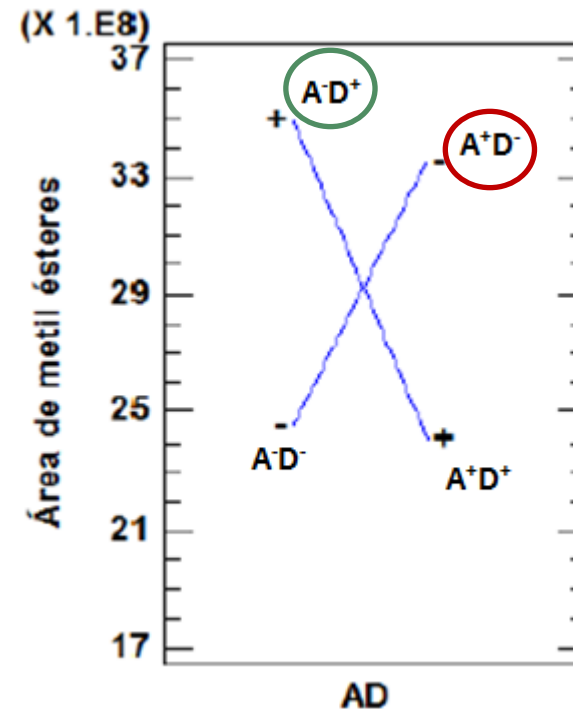
Tabla de Análisis de Varianza

RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Análisis de la influencia de los parámetros de reacción significativos

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo (min)	Área total de metil ésteres	Rendimiento de Biodiesel (%)
1	75	5	4:1	60	3188660850	31,02
5	55	5	4:1	60	4742538875	92,05
11	75	1	4:1	60	1347448903	72,43
16	55	1	4:1	60	2292057526	71,16
13	75	5	6:1	60	2990584394	43,80
10	55	5	6:1	60	3565887426	92,15
9	75	1	6:1	60	2040604599	85,75
12	55	1	6:1	60	3231908681	94,12
15	75	5	4:1	30	3744749811	46,69
6	55	5	4:1	30	2585315474	91,49
4	75	1	4:1	30	1553638569	78,37
8	55	1	4:1	30	1352244388	70,38
3	75	5	6:1	30	3950696335	52,48
14	55	5	6:1	30	3324401472	95,93
2	75	1	6:1	30	4125448711	93,28
7	55	1	6:1	30	2489986609	87,89



Efecto de la temperatura-tiempo



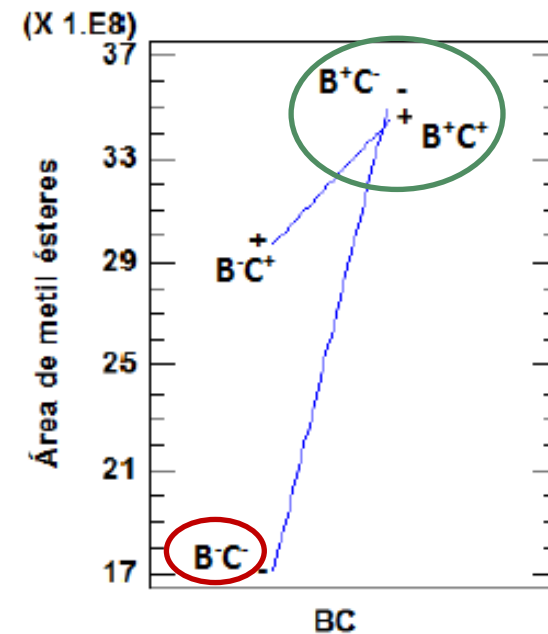
ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

RESULTADOS

Caracterización de las muestras obtenidas

Análisis de la influencia de los parámetros de reacción significativos

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Relación molar (moles)	Tiempo (min)	Área total de metil ésteres	Rendimiento de Biodiesel (%)
1	75	5	4:1	60	3188660850	31,02
5	55	5	4:1	60	4742538875	92,05
11	75	1	4:1	60	1347448903	72,43
16	55	1	4:1	60	2292057526	71,16
13	75	5	6:1	60	2990584394	43,80
10	55	5	6:1	60	3565887426	92,15
9	75	1	6:1	60	2040604599	85,75
12	55	1	6:1	60	3231908681	94,12
15	75	5	4:1	30	3744749811	46,69
6	55	5	4:1	30	2585315474	91,49
4	75	1	4:1	30	1553638569	78,37
8	55	1	4:1	30	1352244388	70,38
3	75	5	6:1	30	3950696335	52,48
14	55	5	6:1	30	3324401472	95,93
2	75	1	6:1	30	4125448711	93,28
7	55	1	6:1	30	2489986609	87,89



Efecto de la presión – relación molar

El incremento de presión confiere buenos resultados para 4:1



CONCLUSIONES

- La caracterización físico-química del aceite de palma DANOLIN FRI 3317 muestra que es apto para la síntesis de biodiesel vía catálisis homogénea, porque cumple con los requerimientos de humedad (0,018 % p/p) y acidez (0,06 % p/p); consideradas como propiedades críticas para este proceso, debido a que si se supera los valores recomendados ($< 0,06$ %p/p y $< 0,5$ %p/p respectivamente) se promueve la reacción de saponificación y consecuentemente una menor conversión a biodiesel.
- Las condiciones óptimas de reacción para la síntesis de biodiesel vía catálisis homogénea a partir de aceite de palma, determinadas mediante un diseño factorial 2^4 , en función del área total de metil ésteres, son: 55°C, 5atm, 4:1 metanol: aceite y 60 minutos de reacción; condiciones que evitan el uso excesivo de metanol en comparación con el método de obtención tradicional, por lo que podría constituir una alternativa favorable para la producción de biodiesel a escala industrial.

CONCLUSIONES

- Se revelaron dos alternativas promisorias para la producción de biodiesel: la primera con el mayor contenido relativo de FAMES a: 55°C, 5atm, 4:1 metanol: aceite y 60 minutos (ensayo 5); y la segunda cuya área total de metil ésteres es menor pero con mejores propiedades en cuanto a densidad y viscosidad cinemática a: 75°C, 1atm, 6:1 metanol: aceite y 30 minutos (ensayo 2).
- El biodiesel de “referencia” cumple con las especificaciones de: densidad, viscosidad cinemática y punto de inflamación de la norma NTE INEN 2482:2009, sin embargo, su contenido relativo de metil ésteres (área total del cromatograma), resultó ser inferior al de los ensayos considerados como los mejores (2 y 5) dentro del plan experimental; e incluso menor a la del ensayo efectuado a las mismas condiciones (12), esto demuestra que a pesar de las medidas aplicadas en el reactor de vidrio, existen fugas de metanol durante el proceso y que no hay un buen control de variables como temperatura, agitación, etc.

CONCLUSIONES

- Los factores y sus correspondientes interacciones que influyen en el contenido relativo de metil ésteres (área total del cromatograma) son: presión, relación molar, temperatura-tiempo, presión-relación molar y relación molar-tiempo; mientras que: temperatura, tiempo, temperatura-presión, temperatura-relación molar y presión-tiempo no presentan efectos significativos sobre la variable respuesta, por lo tanto se rechaza la hipótesis de la investigación.
- En la caracterización de las 16 muestras de biodiesel se determinó que los valores de densidad y punto de inflamación no presentan valores con variación significativa entre ellos y que todos cumplen con la norma de calidad NTE INEN 2482:2009. Sin embargo, para la viscosidad cinemática, 7 de los 16 ensayos no cumplen con los requerimientos de dicha norma, se determinó que los parámetros con efecto negativo (incremento de la viscosidad) son: relación molar 4:1 (C⁻) , 30 minutos de reacción (D⁻) y la interacción 75 °C-5 atm (A⁺B⁺).

RECOMENDACIONES

- Efectuar un estudio minucioso de la reacción para obtener metóxido de sodio a partir de hidróxido de sodio y metanol, con miras a determinar si se genera algún producto secundario que pueda afectar el proceso de obtención de biodiesel.
- Tomando en consideración las mejores condiciones de reacción reportadas en este trabajo, llevar a cabo un estudio comparativo con el empleo de reactivos de menor pureza, con el fin de reducir los costos de producción.
- Adquirir un estándar interno que permita cuantificar de manera más precisa el contenido de ésteres de las muestras de biodiesel, el estándar recomendado en la norma EN 14103 es el éster metílico del ácido nonadecanoico (FAME C19).



MUCHAS GRACIAS



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA