



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERA PETROQUÍMICA**

**OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA
MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

AUTORA: KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUISHPE

DIRECTOR: PH. D. HEBERT MARIO MOLERO MORAN

LATACUNGA

2017



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “**OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA**” realizado por la señorita **KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUISHPE**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a la señorita **KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUISHPE** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 06 de julio del 2017



HEBERT MARIO MOLERO MORÁN

DIRECTOR



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUISHPE**, con cédula de ciudadanía N° 0502882525 declaro que este trabajo de titulación “**OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA**” ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, 06 de julio del 2017


KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUISHPE

C.C.: 0502882525



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, **KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUISHPE**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación “**OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA**” cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, 06 de julio del 2017

KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUISHPE

C.C.: 0502882525

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mis “pequeños” hermanitos, Jonathan y María Victoria, por todos los momentos que hemos compartido; porque han sido una alegría en las adversidades, a lo largo de este camino.

AGRADECIMIENTO

A mis padres, por su apoyo, su esfuerzo y comprensión durante la realización de este proyecto, por enseñarme a ser fuerte y que no existen imposible. Gracias por ser el pilar fundamental de cada etapa de mi vida.

A Jorge por estar presente en los mejores momentos y en los peores también.

A mi familia por su pequeño y a la vez gran aporte en mi formación.

Al Ph.D. Hebert Molero por compartirme sus conocimientos e impulsar este proyecto.

Al Ph.D. Roman Rodríguez por brindarme un poco de su tiempo, contribuyendo con la culminación de mi proyecto.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA.....	i
CERTIFICACIÓN.....	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	iii
AUTORIZACIÓN	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTO.....	vi
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiv
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	xv
RESUMEN.....	xvi
ABSTRACT	xvii

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN	1
1.1. Planteamiento del problema	1
1.2. Antecedentes.....	2
1.3. Justificación e importancia.....	3
1.4. Objetivos.....	4
1.4.1. Objetivo General	4
1.4.2. Objetivos Específicos.....	4

CAPÍTULO II

CONCEPTOS FUNDAMENTALES	6
--------------------------------------	----------

2.1.	Introducción	6
2.2.	Aceite de palma	7
2.2.1.	Cultivo de palma africana.....	8
2.2.2.	Extracción y refinación del aceite de palma	9
2.2.3.	Características del aceite de palma refinado	11
2.3.	Metanol.....	13
2.3.1.	Producción de metanol	13
2.3.2.	Características del metanol.....	15
2.4.	Catálisis heterogénea	15
2.4.1.	Catalizadores másicos	16
2.4.2.	Precursores catalíticos.....	16
2.4.3.	Soporte catalítico	17
2.4.4.	Métodos de preparación de catalizadores	18
2.5.	Biodiesel	18
2.5.1.	Proceso de producción de biodiesel	19
2.5.1.1	Transesterificación por catálisis homogénea	22
2.5.1.2.	Transesterificación por catálisis heterogénea	23
2.5.2.	Producción nacional de biodiesel.....	24
2.5.3.	Características del biodiesel	24
2.6.	Propiedades y técnicas de caracterización.....	25
2.6.1.	Densidad.....	25
2.6.2.	Densidad relativa	25
2.6.3.	Índice de acidez	26
2.6.4.	Humedad	26
2.6.5.	Punto de inflamación.....	26

2.6.6.	Viscosidad cinemática.....	26
2.6.7.	Contenido de metil-ésteres	27
2.6.7.1.	Cromatografía de gases con espectrometría de masas	27

CAPÍTULO III

	PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1.	Definición de variables.....	30
3.1.1.	Variables independientes.....	30
3.1.2.	Variable dependiente	30
3.2.	Diseño experimental	30
3.3.	Materiales y equipos.....	31
3.3.1.	Materiales para la elaboración de biodiesel	31
3.3.2.	Materiales para la caracterización y análisis.....	32
3.3.3.	Materiales para la preparación de catalizadores.....	33
3.3.4.	Equipos empleados en la producción de biodiesel	33
3.3.5.	Equipos empleados en la caracterización y análisis	34
3.3.6.	Equipos empleados en la preparación de catalizadores	34
3.4.	Sustancias y reactivos	34
3.4.1.	Sustancias y reactivos para la producción de biodiesel	34
3.4.2.	Sustancias y reactivos para el análisis y caracterización.....	35
3.4.3.	Sustancias y reactivos para la preparación de catalizadores.....	36
3.5.	Procedimiento.....	36
3.5.1.	Caracterización del aceite de palma	36
3.5.2.	Caracterización del metanol.....	39
3.5.3.	Elaboración de biodiesel mediante catálisis homogénea.....	39

3.5.4.	Elaboración de biodiesel mediante catálisis heterogénea.....	43
3.5.5.	Caracterización del biodiesel obtenido	44

CAPÍTULO IV

	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	48
4.1.	Caracterización del aceite de palma	48
4.1.1.	Densidad relativa 25/25°C	48
4.1.2.	Humedad	49
4.1.3.	Índice de acidez	51
4.2.	Caracterización del metanol.....	52
4.2.1.	Densidad.....	52
4.3.	Elaboración de biodiesel.....	54
4.3.1.	Determinación de las masas de metanol y catalizador	54
4.3.2.	Estimación del rendimiento de la reacción.....	56
4.3.3.	Análisis estadístico de variables	63
4.4.	Caracterización del biodiesel	65
4.4.1.	Densidad a 15°C.....	65
4.4.2.	Viscosidad cinemática a 40°C.....	66
4.4.3.	Punto de inflamación.....	67
4.5.	Caracterización del biodiesel de referencia	67

CAPÍTULO V

	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	69
5.1.	Conclusiones	69
5.2.	Recomendaciones	70

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXOS.....	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Requisitos del aceite comestible de palma africana.....	11
Tabla 2	Especificaciones del aceite Danolín.....	12
Tabla 3	Contenido de ácidos grasos del aceite “Danolín”	12
Tabla 4	Propiedades físico-químicas del metanol utilizado en el proyecto.....	15
Tabla 5	Requisitos del biodiesel	25
Tabla 6	Diseño experimental.....	31
Tabla 7	Sustancias y reactivos para la producción de biodiesel	35
Tabla 8	Sustancias y reactivos para caracterización de materias primas.....	35
Tabla 9	Sustancias y reactivos para preparar catalizadores.....	36
Tabla 10	Datos experimentales para la determinación de la densidad relativa	48
Tabla 11	Resultados de la densidad relativa del aceite de palma.....	49
Tabla 12	Datos experimentales para la determinación del contenido de humedad	50
Tabla 13	Resultados de la determinación de la pérdida por calentamiento.....	50
Tabla 14	Datos experimentales de la acidez del aceite de palma.....	52
Tabla 15	Datos experimentales para la determinación de la densidad del metanol.....	53
Tabla 16	Resultados de la densidad del metanol.....	53
Tabla 17	Contribuciones de los ácidos grasos al peso molecular	55
Tabla 18	Rendimiento para el CaO a diferentes tiempos de reacción.....	58
Tabla 19	Rendimiento para el KNO ₃ /Al ₂ O ₃ a diferentes tiempos de reacción	58
Tabla 20	Rendimiento para el KI/Al ₂ O ₃ a diferentes tiempos de reacción.....	59
Tabla 21	Rendimiento para el KF/Al ₂ O ₃ a diferentes tiempos de reacción.....	59
Tabla 22	Tabla ANOVA para el rendimiento	63
Tabla 23	Densidades de los productos obtenidos.....	65
Tabla 24	Viscosidad de las muestras de biodiesel	66
Tabla 25	Caracterización del biodiesel de referencia	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Ecuador: producción, consumo y excedentes de aceite de palma	8
Figura 2	Diagrama del proceso Lurgi para la obtención de metanol	14
Figura 3	Reacción de transesterificación de triglicéridos	19
Figura 4	Producción de biodiesel por tranesterificación alcalina.....	20
Figura 5	Proceso de producción de biodiesel a escala laboratorio.....	36
Figura 6	Esquema del proceso de elaboración de biodiesel	40
Figura 7	Reactor para obtención de biodiesel a nivel de laboratorio.....	41
Figura 8	Sistema de separación	42
Figura 9	Viscosímetro Cannon Fenske	46
Figura 10	Gráfico de medias del rendimiento respecto al tipo de catalizador.....	64
Figura 11	Gráfico de medias del rendimiento respecto al tipo de catalizador.....	64

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 Densidad relativa a 25°C	48
Ecuación 2 Pérdida por calentamiento.....	50
Ecuación 3 Acidez	51
Ecuación 4 Densidad	53
Ecuación 5 Masa del metanol.....	54
Ecuación 6 Peso molecular del aceite.....	55
Ecuación 7 Peso molecular del biodiesel.....	57
Ecuación 8 Rendimiento.....	57
Ecuación 9 Corrección punto de inflamación	67

RESUMEN

El presente trabajo de titulación es una visión general de los avances en el desarrollo de catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma. Se utilizó CaO másico catalizador másico, también se utilizaron varios compuestos de potasio soportados sobre alúmina. Se prepararon tres catalizadores soportados, mediante el método de impregnación por humedad incipiente: $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, basado en los rendimientos reportados en trabajos anteriores con una variedad aceites vegetales. Se estudió el comportamiento del rendimiento de ésteres metílicos derivados de ácidos grasos (FAMES), con la variación del tiempo de reacción y el tipo de catalizador, mientras se mantienen fijos otros parámetros como la temperatura, presión, cantidad de catalizador y relación molar metanol: aceite. Se caracterizó la materia prima y el producto final, rigiéndose a normas de calidad ecuatorianas. Además se realizó un análisis cromatográfico al biodiesel para verificar el contenido de ésteres metílicos y se encontró la presencia de compuestos pesados, suponiendo que son producto de reacciones secundarias. Entre los catalizadores estudiados, el CaO mostró mayor actividad catalítica en la reacción de transesterificación, con un rendimiento de 62,16%. Finalmente se hizo una comparación del rendimiento máximo reportado en esta investigación, con el rendimiento de un biodiesel obtenido mediante NaOH como catalizador homogéneo bajo condiciones óptimas.

PALABRAS CLAVE:

- **BIODIESEL**
- **COMBUSTIBLES**
- **CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

ABSTRACT

The present titration work is an overview of the advances in the development of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel from palm oil. Mass CaO catalyst was used, several alumina-supported potassium compounds were also used. Three supported catalysts were prepared by the incipient wet impregnation method: $\text{KNO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KI} / \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KF} / \text{Al}_2\text{O}_3$, based on the yields reported in previous works with a variety of vegetable oils. The yield behavior of fatty acid methyl esters (FAMES), with varying reaction time and type of catalyst, was studied while other parameters such as temperature, pressure, amount of catalyst and methanol: oil. The raw material and the final product were characterized, being governed by Ecuadorian quality standards. In addition, a chromatographic analysis was performed on biodiesel to verify the content of methyl esters and the presence of heavy compounds was found, assuming that they are the product of secondary reactions. Among the catalysts studied, CaO showed higher catalytic activity in the transesterification reaction, with a yield of 62.16%. Finally, a comparison was made of the maximum yield reported in this research, with the yield of a biodiesel obtained by NaOH as a homogeneous catalyst under optimum conditions.

KEYWORDS:

- BIODIESEL
- FUELS
- HETEROGENEOUS CATALYSIS

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del problema

En el año 2010, Ecuador inició un plan piloto para producir, a partir de la caña de azúcar, bioetanol y combinarlo en un 5% con gasolina que denominó “Ecopaís”; en el 2013 se planteó la necesidad de hacer lo mismo con el diésel. La Fabril, empresa dedicada a la producción de aceites y grasas vegetales comestibles, tomó el mando del proyecto obteniendo biodiesel derivado del aceite de palma y metanol, utilizando hidróxido de sodio (NaOH) como catalizador.

Durante la producción de biodiesel con hidróxido de sodio, si las condiciones de reacción son apropiadas, se obtienen jabones como subproducto; además, se produce glicerol durante el proceso de obtención de biodiesel. Por otro lado, si el proceso se hace en fase homogénea, el biodiesel obtenido debe ser lavado en una etapa posterior a la reacción de metanol y triglicéridos, esto hace que el biodiesel sea más costoso en comparación con el diésel de petróleo; la mezcla petrodiesel-biodiesel en una razón conveniente de 9:1 es 15% más costoso que el petrodiesel, limitando la producción a cumplir la disposición gubernamental.

Al hacer uso de un catalizador heterogéneo, se elimina la compleja separación de los productos y del catalizador, adicionalmente su alta capacidad de regeneración reduce el impacto ambiental que se tiene con catalizadores homogéneos que son desechados después del proceso; al final el producto resulta económico y atractivo para el consumidor.

1.2. Antecedentes

Andrés Salazar (2014), en su trabajo de titulación sobre elaboración artesanal de biodiesel con catalizadores sólidos, obtiene un rendimiento de aproximadamente 92%, al utilizar óxido de calcio como catalizador, metanol y aceite vegetal reciclado como materias primas. La relación molar alcohol: aceite es 12:1, la cantidad de óxido de calcio empleado fue 2% en peso, y un tiempo de reacción de 3 h. El catalizador fue reciclado en tres ocasiones, cabe destacar que únicamente se utilizó óxido de calcio protegido con biodiesel, este sólido se empleó como un catalizador másico, es decir, sin un soporte específico.

Lili Toinga (2016) experimentó con óxido de calcio (no soportado) como catalizador para diseñar una planta piloto de producción de biodiesel a partir de aceite de palma. Realizó ensayos a una temperatura de 50°C a presión atmosférica, obteniendo un rendimiento máximo de 96,77%, aplicando 1% en peso de catalizador durante 6 h, como resultado tuvo 215,8 mL. También hizo la reacción de transesterificación a 125°C y 30 psi, produjo 854,7 mL de biodiesel, con 96,14% como máximo rendimiento, en este experimento utilizó 1,5% en peso de catalizador durante 3 h.

Cristian Cárdenas (2014) utilizó fosfato de vanadio como catalizador a partir del catalizador peróxido de vanadio agotado, para producir biodiesel. El rendimiento máximo fue de 84,72% con 3% en peso de catalizador, relación metanol: aceite 12,83 y un tiempo de 4,5h.

João Paulo da Costa et al. (2016), en una revisión sobre la utilización de compuestos de potasio como catalizadores para producir biodiesel a partir de varios tipos de aceite, concluye que “La aplicación de los catalizadores heterogéneos puede contribuir a la disminución de los costos de producción de biodiesel”, principalmente porque se suprime el proceso de lavado del catalizador que se utiliza para recuperar catalizadores homogéneos. En la investigación se obtuvo el rendimiento más alto de 97,7% al utilizar KF/Al_2O_3

como catalizador, durante 8 h con una razón molar alcohol: aceite de 15:1, siendo el tiempo y la razón molar superiores respecto a catalizadores homogéneos, pero alcanza un rendimiento competente.

Según Wuttichai Roschat et al. (2016) es posible obtener biodiesel de alta calidad derivado de aceite de palma a bajo costo, cuando se realiza la transesterificación catalizada con óxido de calcio durante 2 h con un rendimiento del 97,2%, lo que indica que se puede reemplazar los catalizadores homogéneos por heterogéneos de bajo costo, con un proceso de recuperación simplificado y tener un producto de calidad.

1.3. Justificación e importancia

En Ecuador se cultiva alrededor de 23 000 ha de palma africana, de la que se extrae aceite, luego de un proceso de refinación se comercializa como aceite de cocina. En los últimos años, La Fabril ha utilizado una parte de ese aceite como materia prima para la producción de 12 000 TM por mes de biodiesel, dando un valor agregado al incluir una nueva operación en la planta procesadora, probando de esta forma que es posible y viable la investigación en dicho campo. La empresa ya no realiza el proceso, se especula que no hubo un estudio previo a la instalación del equipo para producir biodiesel.

En el territorio nacional existen minerales que contienen compuestos con potencial uso como catalizador en la transesterificación heterogénea de aceites vegetales, tales como el óxido de calcio, utilizado principalmente en la fabricación de cemento, también en la industria de curtido de pieles para extraer pelo. En la provincia de Cotopaxi existe una fábrica, ubicada en la ciudad de Latacunga, que se dedica a la producción de cemento elaborado a partir de óxido de calcio extraído directamente de ese suelo, lo que indica que se puede obtener minerales de la localidad para ser utilizados como catalizadores en la producción de biodiesel.

El proyecto se justifica porque de esta manera se permite al país extender el uso de biocombustibles en lo posible, al disminuir los costos de producción y competir a nivel internacional con biocombustibles de alta calidad, haciendo uso de los recursos naturales y de la tecnología que ofrecen los laboratorios de petroquímica.

Es importante que el país cuente con el desarrollo de investigaciones sobre la producción de biodiesel como combustible alternativo con catalizadores heterogéneos, mediante un proceso factible y rentable para la industria, económico para los usuarios y que además contribuya a la preservación del medio ambiente.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Obtener biodiesel a partir de aceite de palma mediante un proceso catalítico heterogéneo.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Determinar la densidad relativa, acidez libre y pérdida por calentamiento del aceite de palma, según la norma NTE INEN 1640.
- Utilizar óxido de calcio (CaO), fluoruro de potasio soportado sobre alúmina (KF / γ -Al₂O₃), Yoduro de potasio soportado sobre alúmina (KI / γ -Al₂O₃) y nitrato de potasio soportado sobre alúmina (KNO₃ / γ -Al₂O₃), como catalizadores para producir biodiesel a partir de aceite de palma.

- Determinar el tiempo y el tipo de catalizador óptimos para la reacción que se llevará a cabo a 65°C, presión atmosférica, 3% en peso de catalizador y una relación molar metanol: aceite de 6:1.
- Determinar la densidad, viscosidad cinemática y punto de inflamación del biodiesel obtenido a las condiciones óptimas de reacción, según la norma NTE INEN 2482 y comparar las características con las del biodiesel obtenido mediante catálisis homogénea.

CAPÍTULO II

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

2.1. Introducción

En el mundo entero se desarrollan investigaciones que buscan alternativas para reemplazar, en un futuro, los combustibles fósiles por combustibles de fuentes renovables, ya sea por una inminente escasez o por cuestiones medio ambientales. Ciertamente en la actualidad se han dado los primeros pasos en este campo, reduciendo el consumo de combustibles como la gasolina y el diésel al mezclarlos con metanol y biodiesel, respectivamente, en cantidades de hasta el 10% para fines comerciales, destinados a automotores de uso cotidiano.

Para producir biodiesel mediante transesterificación, se requieren materias primas constituidas por ésteres que pueden ser hallados en aceites vegetales y grasas animales frecuentemente constituyendo triglicéridos, los mismos que se separan durante el proceso, por la acción de un alcohol, dando lugar a la formación de FAMES y glicerina.

Con la finalidad de mejorar la cinética de la reacción se adiciona un catalizador al proceso. A nivel industrial son comunes los procesos de obtención de biodiesel por catálisis homogénea, en los que se usan hidróxido de sodio como catalizador, ya que se obtiene un alto rendimiento con bajas cantidades de hidróxido, pero también existen algunas desventajas como la posible formación de jabones o el costo adicional del catalizador que es lavado y desecho al final del proceso. La búsqueda de un catalizador heterogéneo idóneo para la reacción de transesterificación pretende eliminar la compleja separación de los productos y con su alta capacidad de regeneración reduce el impacto ambiental que se tiene con catalizadores homogéneos.

2.2. Aceite de palma

Es un aceite de origen vegetal que se extrae del mesocarpio de los frutos de la palma africana de aceite; en bruto es una grasa líquida o semisólida, rojiza, que se refina para modificar varias propiedades físicas, las más importantes son el olor, color y sabor, con el propósito de lograr un producto apto para el consumo humano. Está compuesto principalmente por grasas saturadas como el ácido palmítico, pero también contiene ácido oleico, que es monoinsaturado. Es precursor de otros productos comestibles como mantequillas y margarinas; cosméticos para tratar piel seca, estrías y líneas de expresión; también se obtiene jabón y por supuesto biodiesel.

Según datos de la Fundación de Fomento de Exportaciones de Aceite de Palma y sus Derivados de Origen Nacional (FEDAPAL) de la Figura 1, en el 2016 la producción estimada de aceite de palma en Ecuador fue de 556 000 TM, de las cuales 225 000 TM fueron destinadas para satisfacer la demanda interna y más de la mitad exportada.

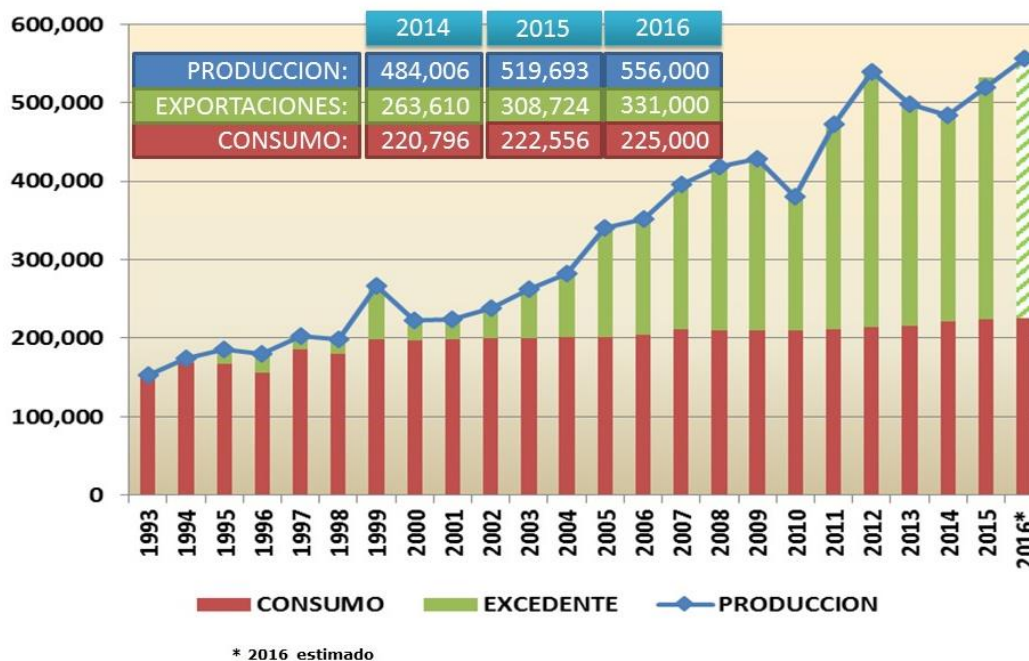


Figura 1 Ecuador: producción, consumo y excedentes de aceite de palma 1993-2015 (en TM)

Fuente: (FEDEPAL, 2016)

2.2.1. Cultivo de palma africana

La palma africana se introdujo en Ecuador a principios de la década de los 50's para cubrir la demanda de aceite vegetal y actualmente es el séptimo productor a nivel mundial con más de 280 000 Ha. En su mayoría los cultivos están ubicados en la región Costa, principalmente en las provincias de Esmeraldas y Santo Domingo de los Tsáchilas, se encuentra en menor proporción en las provincias de Napo, Orellana y Sucumbíos pertenecientes a la Amazonía.

Las plantaciones requieren un clima tropical lluvioso con una altitud de hasta 500 msnm y una temperatura entre 25 y 28°C, además los suelos deben disponer de los nutrientes básicos (nitrógeno, fósforo, magnesio y calcio). La heliofanía influye sobre la maduración de los racimos y el porcentaje de aceite

en pulpa. Los mayores rendimientos de aceite rojo se obtienen en zonas donde el nivel pluviométrico es alto y la heliofanía mínima anual es de 1.700 horas de sol (CARRIÓN & CUVI, 1984).

2.2.2. Extracción y refinación del aceite de palma

El proceso de extracción consiste en varias etapas que se describen a continuación:

1. Recepción del fruto: Se recibe el fruto que proviene de las plantaciones, es calificado y se obtiene el peso neto de la diferencia entre el peso del camión lleno y el peso del camión vacío.
2. Control de calidad de la materia prima: Hace referencia a la cantidad de fruta que en realidad puede ser utilizada, se realiza por medio de un muestreo aleatorio del 10 % de la carga se determina el porcentaje (%) de fruta verde, porcentaje (%) de fruta pasada, porcentaje (%) de Pinzote (Alfaro & Ortiz, 2006).
3. Esterilización: Se cocina el fruto dentro de autoclaves con el principal propósito de inactivar las enzimas que causan el desdoblamiento del aceite. Además se espera que el fruto se desprenda de los racimos, o al menos que se ablande la unión y que también se disminuya la resistencia del tejido de la pulpa.
4. Desfrutado: El fruto se separa del racimo en un tambor rotatorio.
5. Digestión: Se deposita el material proveniente del desfrutado en un digestor con agitación a una presión de 45 psi, con la finalidad de macerar el fruto y hacer que se desprenda el aceite que contiene.
6. Prensado: En esta etapa se le aplica agua a la salida del digestor y en la parte inferior de la prensa con el fin de lavar las fibras y lograr que la extracción del aceite sea lo más eficientemente posible y mantener las pérdidas de aceite dentro de los estándares. Del prensado se producen dos efluentes uno sólido y otro líquido, el sólido está

compuesto por la semilla del fruto y las fibras producidas en el proceso de prensado, el líquido va a ser una mezcla de aceite, agua y lodos (Alfaro & Ortiz, 2006).

7. Clarificación: El aceite que ha pasado por el proceso de prensado contiene impurezas como lodos y arenas que se eliminan por decantación, para mejorar el proceso de separación se adiciona agua a 90°C que arrastra consigo al sedimento.
8. Palmistería: Consiste en recuperar y procesar las nueces de la etapa de prensado, obteniéndose como productos aceite y torta de palmiste. Las fibras remanentes se utilizan como combustible dentro del proceso.

El aceite crudo (después de la extracción) se somete a varios tratamientos con el objetivo de elaborar productos terminados. Específicamente para la producción de aceite de palma de cocina se realiza una refinación, blanqueamiento y desodorización (RBD), las etapas que abarcan este proceso son las siguientes:

1. Desgomado: La finalidad de este proceso es eliminar los metales presentes en complejos fosfolípidos con una pérdida de aceite mínima. Se realiza en dos etapas, en la primera se lava el aceite con agua para remover los fosfolípidos hidratables, en la segunda etapa se utiliza ácido fosfórico o ácido cítrico concentrado para precipitar los fosfolípidos que no son hidratables, todas las impurezas resultantes se decantan y se separan del aceite.
2. Blanqueamiento: Consiste en decolorar el aceite por adsorción al vacío de compuestos oxidantes con el uso de tierras de blanqueo que posteriormente es filtrada. Existe una pérdida de alrededor del 40% de aceite que es retenido en el filtro.

2.2.3. Características del aceite de palma refinado

El aceite de palma refinado es comestible y se usa a diario en los hogares para preparar frituras o productos de repostería y en la industria alimenticia para elaborar snacks. En el país existen normativas que regulan las características físico-químicas del aceite, que lo hacen apto para el consumo humano, en la Tabla 1 se indican los requerimientos numéricos de cada propiedad del aceite y las normas expedidas por el Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN) que establecen la metodología para determinarlas.

Tabla 1
Requisitos del aceite comestible de palma africana

REQUISITOS	UNIDAD	MIN.	MAX.	Método de ensayo
Densidad relativa 25/25°C		0,891	0,914	INEN 35
Índice de Yodo	cg/g	58,0	-	INEN37
Acidez (ácido oleico)	%		0,2	INEN 38
Pérdida por calentamiento	%		0,05	INEN 39
Índice de saponificación	mg/g	180	270	INEN 40
Materia Insaponificable	%	1,463	1,0	INEN 41
Índice de refracción 25°C			1,4680	INEN 42
Índice de peróxidos	meq02/Kg		10,0	INEN 277
Punto de enturbiamiento	°C		10,0	INEN 1639

Fuente: (INEN, Aceite comestible de palma africana. Requisitos, 1988)

En el presente proyecto se pretende utilizar aceite de palma producido por la empresa DANEC bajo el nombre comercial de Danolín debido a que productos similares combinan aceite de palma con un porcentaje de otros aceites. La información sobre las especificaciones más relevantes de este producto, proporcionada por la empresa, se indica en la Tabla 2.

Tabla 2
Especificaciones del aceite Danolín

PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
Ácidos grasos libres	%	0,07 máx.
Humedad e impurezas	%	0,10 máx.
Índice de peróxidos	Meq O ₂ /Kg	1,0 máx.
Índice de yodo	cg/g	59,0 min
Punto de nube	°C	8,0 máx.

A nivel molecular el aceite de palma de la marca Danolín está compuesto por triglicéridos formados por ácidos grasos como ácido laúrico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, en diferentes porcentajes, en la Tabla 3 se reporta el contenido promedio de ácidos grasos que presenta el aceite y el peso molecular de cada uno.

Tabla 3
Contenido de ácidos grasos del aceite “Danolín”

Ácido Graso	Número de carbonos: Número de insaturaciones	Peso molecular	% Ácido Graso
Laúrico	C12:0	200,3178	0,2
Mirístico	C14:0	228,3709	1,1
Palmítico	C16:0	256,4241	41
Esteárico	C18:0	284,4772	4,3
Oleico	C18:1	282,4614	43
Linoleico	C18:2	280,445	10
Linolénico	C18:3	278,43	0,4

2.3. Metanol

El metanol o alcohol metílico es el más simple de los alcoholes con un solo carbono en su estructura, en condiciones ambientales se encuentra en estado líquido, pero es bastante volátil, es incoloro, inflamable y tóxico. Se utiliza para producir metil t-butil éter (MTBE), que es un aditivo para gasolina. También se usa en la producción de formaldehído, ácido acético, cloro metanos, metacrilato de metilo, metilaminas, dimetil tereftalato y como solvente o anticongelante en pinturas en aerosol, pinturas de pared, limpiadores para carburadores, y compuestos para limpiar parabrisas de automóviles (IDEAM).

2.3.1. Producción de metanol

La primera fuente registrada de obtención de metanol es la destilación destructiva de madera, utilizada desde 1830. Actualmente, la mayor parte del metanol producido proviene de una reacción catalítica a partir de gas de síntesis (Curcio, Muller, & Podepiora), con la ventaja de que se tiene metanol más puro en comparación con el que se deriva de madera.

La metodología Lurgi, esquematizada en la Figura 2, es la más utilizada para producir metanol a partir de gas natural, hidrocarburos líquidos o carbón; según (Curcio, Muller, & Podepiora) dependiendo del tipo de alimentación se acondiciona la materia prima mediante una desulfuración y posteriormente se procesa en cuatro etapas:

1. Reforming: Consiste en convertir los compuestos orgánicos de la alimentación en gas de síntesis con un 20% de CH₄ residual.
2. Conversión del gas natural residual: El gas natural residual de la primera reacción se recicla y se mezcla con la mitad de la alimentación entran al segundo reactor, este proceso ocurre a 780°C y 40 atm.

3. Síntesis de metanol: El gas de síntesis se somete a presiones de 70-100 atm, se precalienta y se alimenta a un reactor catalítico tubular para producir metanol.
4. Destilación: Los productos provenientes del reactor son enfriados y se separan en una columna de destilación, obteniéndose metanol con una pureza elevada.

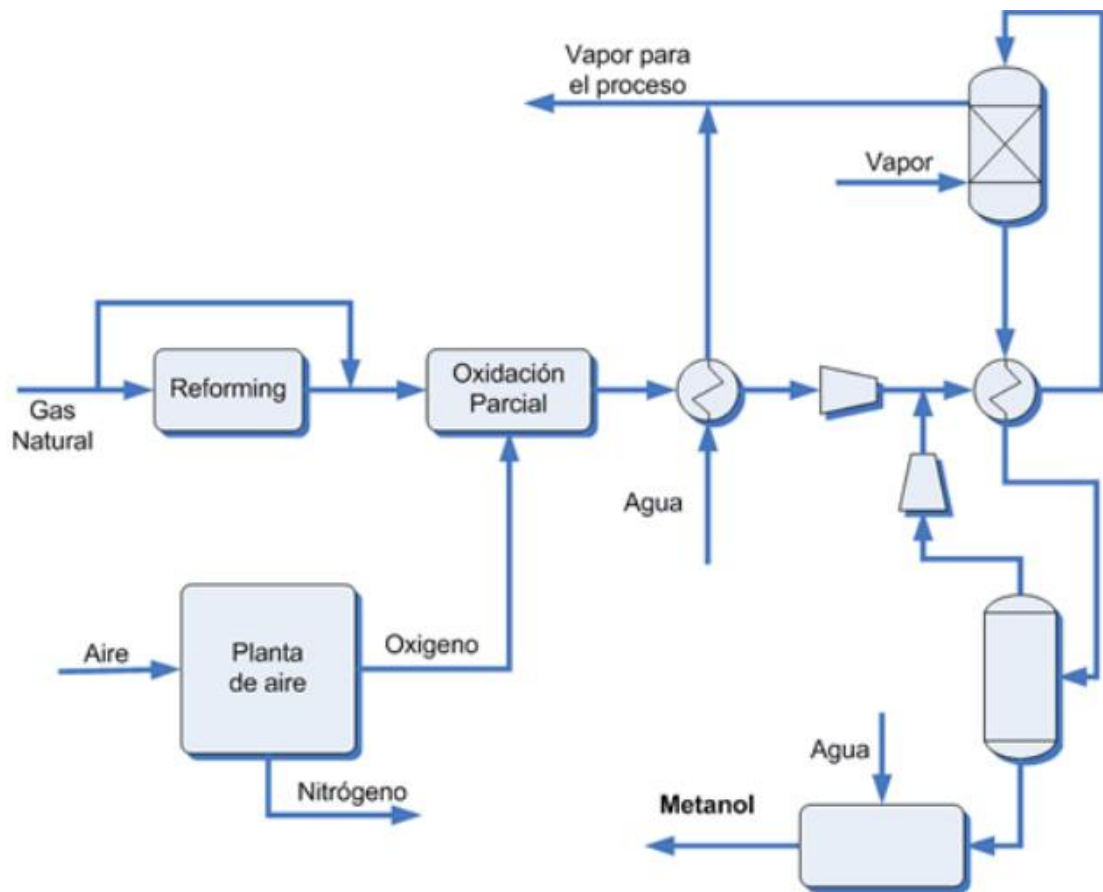


Figura 2 Diagrama del proceso Lurgi para la obtención de metanol

Fuente: (Curcio, Muller, & Podepiora)

2.3.2. Características del metanol

En Ecuador no se produce metanol a gran escala, por esta razón las industrias que requieren metanol como materia prima en sus procesos deben importar y sus características físico-químicas están determinadas por las normativas de su lugar de origen, pero también dependen de la aplicación para la que es requerida, esto con la finalidad de ahorrar recursos, ya que un metanol más puro obviamente es más costoso. Para cubrir las necesidades del presente proyecto de investigación, se utilizará metanol con las características de la Tabla 4, información que ha sido proporcionada por la empresa que elaboró dicho metanol.

Tabla 4

Propiedades físico-químicas del metanol utilizado en el proyecto

PROPIEDAD	UNIDAD	VALOR
Pureza	%	99,8
Densidad	-	0,791-0,792

2.4. Catálisis heterogénea

Los catalizadores heterogéneos también se denominan de contacto y están en una fase diferente a los reactivos, su función es aumentar la concentración y la superficie de contacto entre los reactivos, y/o debilitar los enlaces aumentando la velocidad a la que la reacción química se acerca al equilibrio y disminuyendo la energía de activación (Cuevas, 2009).

2.4.1. Catalizadores másicos

Se denominan así a los sólidos que se utilizan para catalizar una reacción química pero que no están combinados con ningún otro compuesto para aumentar su actividad. En este proyecto se usará óxido de calcio como catalizador másico para mejorar la cinética de la reacción transesterificación del aceite de palma para la obtención de biodiesel.

En condiciones atmosféricas el óxido de calcio, o también llamado cal viva, es un compuesto sólido, de color blanco, su fórmula química es CaO , su peso molecular es 56,1 g/mol; en la naturaleza se encuentra en las rocas calizas y su principal uso es la fabricación de cemento. En la provincia de Cotopaxi existe una fábrica, ubicada en la ciudad de Latacunga, que se dedica a la elaboración de este producto a partir de óxido de calcio extraído directamente de ese suelo, lo que indica que es posible obtener minerales de la localidad para ser utilizados como catalizadores en la producción de biodiesel.

2.4.2. Precursores catalíticos

Para este proceso por lo general se utilizan sales solubles en agua que pasan por un proceso de calcinación para ser descompuestas y depositadas sobre otro compuesto sólido llamado soporte. Estos compuestos formados por este proceso de calcinación pasan a ser los sitios activos del catalizador, es decir donde ocurre la reacción. Se han seleccionado tres sales precursoras basadas en lo que se reportó en el trabajo de (Da Costa, Duarte, Di Souza, & Souza, 2016):

- Nitrato de potasio: Es un compuesto sólido de color blanco que se puede hallar como componente del salitre, su fórmula química es KNO_3 , tiene un peso molecular de 101,103 g/mol y una solubilidad de 38g por cada 100g de agua. La mayor parte del nitrato de potasio se

usa como fertilizante, otra parte es empleado en la metalurgia y del resto se obtiene ácido nítrico.

- Fluoruro de potasio: Es un compuesto sólido de color blanco, de fórmula química KF, su peso molecular es 58,1 g/mol, con una solubilidad de 50g por cada 100mL de agua. En la naturaleza es escaso pero se puede encontrar en el mineral carbobita y es utilizado como fuente del ion fluoruro.
- Yoduro de potasio: Como es característico en estas sales, es un compuesto sólido y de color blanco en condiciones ambientales, su fórmula es KI, tiene un peso molecular de 166 g/mol y una solubilidad de 128g por cada 100ml de agua. En medicina utiliza para regular la actividad de la tiroides, también es empleado para obtener el ion yoduro.

2.4.3. Soporte catalítico

Se utiliza como base de los catalizadores sólidos (heterogéneos) en la que se depositan los componentes activos. Es un material de gran porosidad y alta área superficial, propiedades que facilitan la dispersión del componente activo del catalizador y lo estabiliza (Izquierdo, Cunill, Tejero, & Fité, 2004), haciéndolo resistente a condiciones agresivas de presión y temperatura.

Se utilizará alúmina (Al_2O_3) como soporte, por ser un material relativamente económico, tiene propiedades químicas que lo hacen ideal para ser utilizado como soporte y es resistente a la temperatura. Tiene una masa molar de 101,96 g/mol y es insoluble en agua. En la naturaleza se encuentra formando parte de los minerales corindón, esmeril y también de la bauxita; se aplica en la fabricación de aislantes térmicos y eléctricos.

2.4.4. Métodos de preparación de catalizadores

Para desarrollar un catalizador se debe tomar en consideración la reacción para la que es requerido, cada reacción requiere un tipo de catalizador. Se caracterizan por tener buena resistencia mecánica y gran área superficial. Se selecciona el catalizador en función del costo, disponibilidad, rendimiento de la reacción y durabilidad.

La clasificación de métodos de preparación de catalizadores según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) es la siguiente:

- **Deposición:** consiste en la aplicación de un material catalítico sobre un soporte producido por separado. Generalmente el componente activo del catalizador son compuestos de metales, que se depositan sobre un material poroso, inactivo, para aumentar el área de contacto.
- **Precipitación:** los iones del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan conjuntamente; después es filtrado y se deja secar por unas horas, finalmente el sólido es calcinado y reducido. Es importante que los iones de la disolución del componente activo y del soporte, se encuentren homogenizados durante la etapa de precipitación, con la finalidad de conseguir equidad en la distribución final del catalizador en el soporte.
- **Eliminación selectiva:** consiste en la reacción de un precursor con un compuesto que disuelve selectivamente el material, dejando el agente activo en una fase sólida.

2.5. Biodiesel

Es un biocombustible líquido compuesto de ésteres alquílicos de cadena larga, que se obtienen a partir de ácidos grasos de origen vegetal o animal (Castro, Coello, & Castillo, 2007), generalmente mediante un proceso de

transesterificación tal como se muestra en la Figura 3, los triglicéridos presentes en los aceites vegetales o en las grasas animales reaccionan con un alcohol en un medio catalítico formando biodiesel y glicerina como subproducto.

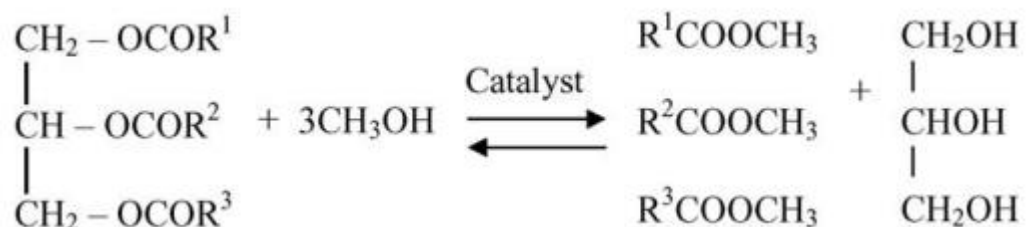


Figura 3 Reacción de transesterificación de triglicéridos

Fuente: (Boz, Degirmenbasi, & Kalyon, 2009)

2.5.1. Proceso de producción de biodiesel

La metodología más utilizada y más simple para producir biodiesel es la transesterificación alcalina de aceites vegetales. Sin embargo, requiere de un aceite con bajo contenido de ácidos grasos libres, agua y otras impurezas, o de procesos adicionales de pretratamiento de la materia prima para asegurar esta calidad y evitar así la formación de subproductos no deseados como los jabones (Castro, Coello, & Castillo, 2007). Tomando en cuenta los tratamientos que implica la producción de biodiesel se han determinado varias etapas expuestas en la Figura 4 y detalladas a continuación.

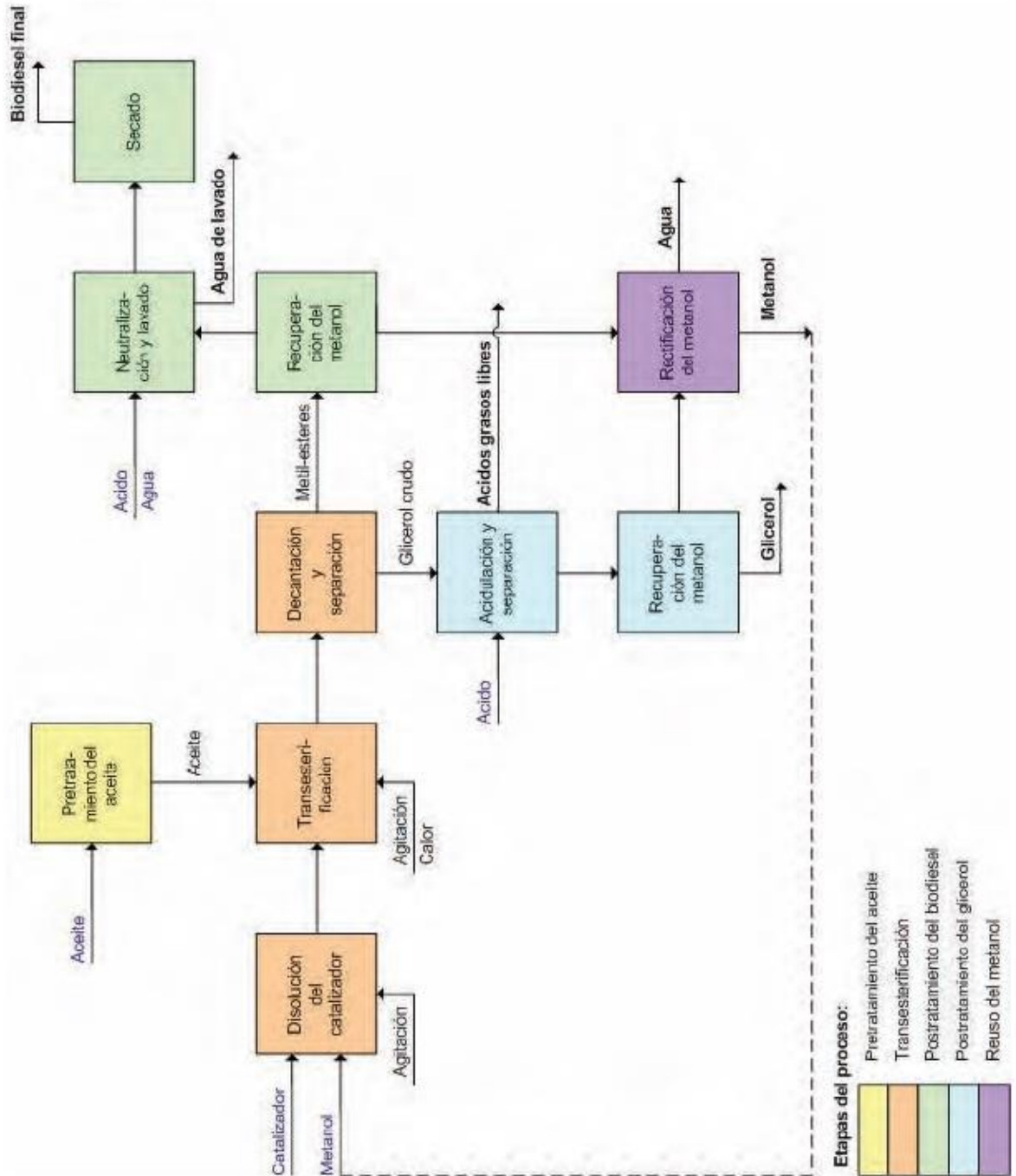


Figura 4 Producción de biodiesel por transesterificación alcalina

Fuente: (Castro, Coello, & Castillo, 2007)

- ***Pretratamiento del aceite***

El aceite utilizado como materia prima para la producción de biodiesel debe tener características de humedad y acidez dentro de los rangos establecidos por la norma INEN 1640 indicados en la Tabla 1, para garantizar que el producto final sea el esperado. Sin embargo, existe gran cantidad de aceites y grasas de menor calidad y menor costo que también podrían ser convertidos en biodiesel (por ejemplo, aceites vegetales crudos, grasas animales y aceites usados o residuales) (Castro, Coello, & Castillo, 2007). El pretratamiento incluye desgomado, esterificación, neutralización, lavado y secado para eliminar todos los contaminantes que disminuyen la calidad del aceite.

- ***Transesterificación***

La estequiometría de la reacción sugiere que se debe utilizar 3 moles de metanol por cada mol de aceite, pero en la práctica se necesita un exceso de alcohol para que el aceite se transforme por completo, de otra forma se pueden tener triglicéridos que no reaccionaron y subproductos como diglicéridos y monoglicéridos que pueden provocar combustión incompleta dentro del motor. La transesterificación alcalina se caracteriza por el uso de catalizadores solubles como hidróxido de sodio o potasio en pequeñas cantidades de aproximadamente 0,5%, con tiempos de reacción de 30 minutos o 1 hora y temperaturas de 55-60°C.

- ***Postratamiento del biodiesel***

Después de finalizado el tiempo de reacción, los productos se separan por extracción debido a la existencia de dos fases (biodiesel y glicerina), el biodiesel se lava con agua acidulada para eliminar el catalizador hasta conseguir un pH aproximadamente neutro y finalmente se elimina el exceso de agua por evaporación.

- ***Postratamiento de la glicerina***

Esta fase está contaminada por metanol y catalizador, por lo que se somete a un proceso de acidulación para separar los componentes en tres fases, después se separa la glicerina del metanol remanente mediante un proceso de evaporación.

- ***Recuperación del metanol***

El metanol presente en el biodiesel y la glicerina se recupera y se purifica en un proceso de destilación para su posterior reutilización.

2.5.1.1 Transesterificación por catálisis homogénea

Como se mencionó con anterioridad, la transesterificación catalítica en una sola fase se utiliza a nivel mundial para producir biodiesel, el procedimiento y las condiciones óptimas reportadas según (Castro, Coello, & Castillo, 2007) son:

1. Se disuelve el hidróxido de sodio en el metanol con agitación constante. La cantidad de catalizador varía de 0,5 a 1% en peso de aceite, la relación molar metanol: aceite es de 4:1 o 6:1
2. Se añade al aceite a la mezcla metanol-hidróxido y se deja reaccionar a una temperatura de entre 55 y 60°C con un tiempo de 30 minutos a 1 hora.

2.5.1.2. Transesterificación por catálisis heterogénea

El principal inconveniente en la producción de biodiesel mediante catálisis homogénea es la formación de jabones por saponificación del aceite. Desde un punto de vista ecológico la desventaja es la gran cantidad de agua que debe usarse para retirar el catalizador del biodiesel. Con la finalidad de evitar estos inconvenientes se ha intentado alternativas como la obtención de biodiesel en condiciones supercrítica que eliminarían el uso de catalizador, pero a costos muy elevados de producción. Otra alternativa prometedora es el uso de catalizadores heterogéneos que se puedan reutilizar y descartar por completo la posibilidad de formación de jabones.

Según (Da Costa, Duarte, Di Souza, & Souza, 2016), en una revisión sobre la utilización de compuestos de potasio como catalizadores para producir biodiesel a partir de varios tipos de aceite, concluye que “La aplicación de los catalizadores heterogéneos puede contribuir a la disminución de los costos de producción de biodiesel”, principalmente porque se suprime el proceso de lavado del catalizador que se utiliza para recuperar catalizadores homogéneos.

Se ha encontrado que el sólido más estudiado como catalizador heterogéneo es el óxido de calcio másico, con lo que se obtienen rendimientos altos de alrededor de 92% según lo que reportan (Salazar, 2014) y (Toinga, 2016) en sus proyectos de titulación. Sin embargo existen otros estudios sobre nuevos catalizadores soportados que pueden ser utilizados para este fin, entre estos se incluyen sales de potasio soportadas sobre alúmina que reportan rendimientos de hasta 97%.

En general el proceso se resume en los siguientes pasos:

1. En un reactor con agitación se mezcla aceite vegetal y metanol, el cual está en exceso, se calienta a temperatura constante, inferior al punto de ebullición de la mezcla a las condiciones de reacción seleccionadas.

2. Se añade el catalizador, manteniendo la agitación durante todo el proceso de transesterificación.
3. Los productos obtenidos están presentes en tres fases, el catalizador está en fase sólida por lo que se recupera mediante un simple proceso de filtración; las dos fases líquidas se separan por extracción, de donde se obtiene el biodiesel.

2.5.2. Producción nacional de biodiesel

En el año 2010, Ecuador inició un plan piloto para producir bioetanol, a partir de la caña de azúcar, y combinarlo en un 5% con gasolina, mezcla que denominó “Ecopaís”; su objetivo en el 2013 fue hacer lo mismo con el diésel. La Fabril, empresa dedicada a la producción de aceitas y grasas vegetales comestibles, tomó el mando del proyecto obteniendo biodiesel derivado del aceite de palma y metanol, utilizando hidróxido de sodio (NaOH) como catalizador.

Hasta el 2012 la totalidad de la producción de biodiesel se destinaba al mercado externo. La producción de biodiesel en ese año alcanzó los 140 millones de litros al año, de los cuales se podrán destinaron inicialmente 85 millones de litros para el programa nacional de biodiesel (PROECUADOR, Análisis sectorial: aceite de palma y elaborados 2014, 2014). Con el aumento de la demanda de biocombustibles y con el exceso de aceite de palma, se puede aumentar la producción de biodiesel para continuar con su exportación.

2.5.3. Características del biodiesel

La utilización de biodiesel en Ecuador es reciente, sin embargo se tiene la norma INEN 2482, que define los estándares de calidad que debe tener este

producto, en la Tabla 5 se encuentran los requisitos más sobresalientes para el proceso que se llevará a cabo en el presente proyecto.

Tabla 5
Requisitos del biodiesel

REQUISITOS	UNIDAD	MIN.	MAX.	Método de ensayo
Densidad relativa 25/25°C	kg/m ³	860	900	ASTM D 1298
Punto de inflamación	°C	120	-	ASTM D 93
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /S	3,5	5	ASTM D 445

Fuente: (INEN, Biodiesel. Requisitos, 2009)

2.6. Propiedades y técnicas de caracterización

2.6.1. Densidad

Está definida como la cantidad de masa por unidad de volumen de una sustancia. (Mott, 2006).

2.6.2. Densidad relativa

Está definida como la relación entre la densidad de una sustancia respecto a otra, generalmente con respecto al agua.

2.6.3. Índice de acidez

La Norma INEN 38 define el índice de acidez como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de grasa o aceite.

2.6.4. Humedad

Es la cantidad de agua contenida en una masa de aceite establecida; se determina al calentar el aceite a 103°C, como se indica en la Norma INEN 39, hasta eliminar completamente la humedad y las materias volátiles.

2.6.5. Punto de inflamación

Es una propiedad de los combustibles, aplicado al biodiesel en el presente trabajo. Se define como la temperatura más baja a la que los vapores de una muestra se incineran cuando se aplica una fuente de ignición a una presión barométrica controlada de 101,3 kPa. El experimento se realiza bajo las condiciones del ensayo de la Asociación Americana de Ensayo de Materiales ASTM D 93.

2.6.6. Viscosidad cinemática

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que muestra el movimiento relativo entre sus moléculas, debido a la fricción o rozamiento entre las mismas y se puede definir como la propiedad que determina la cantidad de resistencia opuesta a las fuerzas cortantes (Díaz Ortiz, 2006). La viscosidad cinemática se expresa como una medida del tiempo para que un volumen fijo de líquido fluya

por gravedad a través de un capilar, se representa con la letra griega nu “ ν ” y la unidad en el sistema cgs es el stoke.

2.6.7. Contenido de metil-ésteres

Se prevé que el producto final esté compuesto de las sustancias que participaron en cada una de las etapas de producción del biodiesel, siendo los metil-ésteres las moléculas de interés que determinan la calidad del mismo, es necesario utilizar métodos instrumentales de análisis para definir la cantidad presente y evaluar la eficiencia del proceso.

2.6.7.1. Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS)

La cromatografía es una técnica analítica basada en la separación de los componentes de una muestra que tiene dos fases que fluyen en un medio:

- Fase móvil: Es un solvente que disuelve la muestra y fluye a través de la fase estacionaria.
- Fase estacionaria: Es una sustancia inmisible con la fase móvil y se mantiene fijo.
- Medio de soporte: Es una superficie sólida sobre la cual se fija la fase estacionaria.

- ***Principios de la cromatografía de gases***

La muestra se introduce en la parte superior de la columna como una banda estrecha. Idealmente, el perfil de concentración inicial del soluto es rectangular. A medida que la muestra se desplaza hacia abajo de la columna, los solutos comienzan a separarse y las bandas de soluto individuales comienzan a

ensancharse y desarrollan un perfil gaussiano. Si la intensidad de la interacción de cada soluto con la fase estacionaria es suficientemente diferente, entonces los solutos se separan en bandas individuales. El progreso de una separación cromatográfica se controla con un detector adecuado situado en el extremo de la columna. Un gráfico de la señal del detector en función del tiempo o del volumen de la fase móvil eluida se conoce como cromatograma y consiste en un pico para cada una de las bandas de soluto separadas (Harvey, 2000).

- ***Espectrometría de masas***

La espectrometría de masas, es una técnica de análisis cualitativo, de amplia utilización para la determinación de estructuras orgánicas. Durante la obtención del espectro tienen lugar procesos químicos, con lo que la muestra utilizada se destruye y no puede recuperarse; este hecho no es un inconveniente porque la cantidad de muestra de necesaria para el análisis, está en el orden de los microgramos.

La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga, y finalmente se detectan por medio de un dispositivo adecuado.]

Funciones

- 1) El espectrómetro de masas debe ser capaz de vaporizar sustancias de volatilidades muy diferentes.
- 2) Una vez volatilizada la muestra, el espectrómetro debe ser capaz de originar iones a partir de las moléculas neutras en fase gaseosa.

- 3) Una vez generados los iones, el espectrómetro debe ser capaz de separarlos en función de su relación masa/carga.
- 4) Una vez separados los iones, el espectrómetro debe ser capaz de detectar los iones formados y registrar la información adecuadamente.

Instrumentación

- 1) Sistema de introducción de muestras.
- 2) Fuente de iones.
- 3) Analizador, para la separación de iones.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Definición de variables

3.1.1. Variables independientes

- Catalizadores sólidos
- Tiempo de reacción

3.1.2. Variable dependiente

- Rendimiento

3.2. Diseño experimental

Para determinar los rendimientos de los cuatro catalizadores preparados con anterioridad, con tiempos de reacción de 1, 2, 4 y 6 horas. Se mantiene constante la temperatura a 65°C, la relación molar metanol: aceite 6:1, la cantidad de catalizador 3% en peso y presión atmosférica. En la Tabla 6 se puede apreciar el diseño del de tipo factorial 4^2 que se aplicará en el trabajo de investigación.

Tabla 6
Diseño experimental

N° de experimento	Tipo de catalizador	Tiempo de reacción (h)
1	Óxido de calcio	2
2	Fluoruro de potasio/alúmina	2
3	Nitrato de potasio/alúmina	2
4	Yoduro de potasio/alúmina	2
5	Óxido de calcio	4
6	Fluoruro de potasio/alúmina	4
7	Nitrato de potasio/alúmina	4
8	Yoduro de potasio/alúmina	4
9	Óxido de calcio	6
10	Fluoruro de potasio/alúmina	6
11	Nitrato de potasio/alúmina	6
12	Yoduro de potasio/alúmina	6
13	Óxido de calcio	8
14	Fluoruro de potasio/alúmina	8
15	Nitrato de potasio/alúmina	8
16	Yoduro de potasio/alúmina	8

3.3. Materiales y equipos

3.3.1. Materiales para la elaboración de biodiesel

- Balón de tres bocas de 250 mL.
- Agitador magnético.
- Núcleos de ebullición.

- Termómetro de -10 a $110^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.
- Porta-termómetro.
- Tapón de hule.
- Condensador.
- Vasos de precipitación de 50, 100, 250 y 1000 mL.
- Embudo de adición.
- Baño de maría.
- Soporte universal.
- Pinzas y nueces.
- Mangueras.
- Embudo de separación de 250 mL.
- Papel filtro.

3.3.2. Materiales para la caracterización y análisis de materias primas y biodiesel

- Vasos de precipitación de 50, 100 y 250 mL.
- Matraces aforados de 50 y 100 mL.
- Matraz Erlenmeyer de 250 y 500 mL.
- Probetas de 50 y 100 mL.
- Bureta de 25 y 50 mL.
- Pipeta de 10 mL.
- Propipeta.

- Buretas de 50 mL.
- Soporte universal.
- Pinzas y nueces.
- Termómetro de -10 a $110^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.
- Picnómetros con volumen definido.
- Cristalizador.
- Micro-pipetas.
- Viales de 1,5 mL para cromatógrafos.

3.3.3. Materiales para la preparación de catalizadores

- Vaso de precipitación de 150 mL.
- Agitador magnético.
- Bureta de 50 mL.
- Soporte universal.
- Pinzas y nueces.

3.3.4. Equipos empleados en la producción de biodiesel

- Balanza.
- Estufa.
- Plancha de agitación.

3.3.5. Equipos empleados en la caracterización y análisis de materias primas y biodiesel

- Baño térmico.
- Estufa.
- Equipo generador de hidrógeno.
- Cromatógrafo de gases.
- Columna de cromatografía.
- Espectrómetro de masas.
- Viscosímetro Cannon-Fenske.
- Densito 30px.
- Equipo de copa cerrada Pensky-Matens para ensayo de punto de inflamación.

3.3.6. Equipos empleados en la preparación de catalizadores

- Plancha de calentamiento.
- Mufla.

3.4. Sustancias y reactivos

3.4.1. Sustancias y reactivos para la producción de biodiesel

En la Tabla 7 se enlistan las sustancias y los reactivos utilizados en la producción de biodiesel.

Tabla 7

Sustancias y reactivos para la producción de biodiesel

Sustancia o reactivo	Fórmula
Aceite de palma	Triglicéridos
Alcohol metílico (99% de pureza)	CH_3OH
Hidróxido de sodio (99% de pureza)	$NaOH$
Óxido de calcio (99% de pureza)	CaO
Nitrato de potasio soportado sobre alúmina	KNO_3/Al_2O_3
Yoduro de potasio soportado sobre alúmina	KI/Al_2O_3
Fluoruro de potasio soportado sobre alúmina	KF/Al_2O_3

3.4.2. Sustancias y reactivos para el análisis y caracterización de materias primas y biodiesel

En la Tabla 8 se muestran las sustancias y los reactivos utilizados en la caracterización del aceite de palma y del metanol.

Tabla 8

Sustancias y reactivos para caracterización de materias primas

Sustancia o reactivo	Fórmula
Alcohol etílico (95% de pureza)	C_2H_6O
Éter dietílico	$(C_2H_5)_2O$
Solución indicadora de fenofaleína	Compuesto
Hidróxido de sodio (0,1 N)	$NaOH$
Acetona	C_3H_6O

3.4.3. Sustancias y reactivos para la preparación de catalizadores

En la Tabla 9 se muestran las sustancias y reactivos que intervinieron en la preparación de los catalizadores heterogéneos.

Tabla 9

Sustancias y reactivos para preparar catalizadores

Sustancia o reactivo	Fórmula
Alúmina	Al_2O_3
Nitrato de potasio	NO_3
Yoduro de potasio	KI
Fluoruro de potasio	KF

3.5. Procedimiento

El proceso de obtención de biodiesel a escala de laboratorio está conformado por 3 etapas secuenciales como se indica en la Figura 5, y se detallan más adelante.

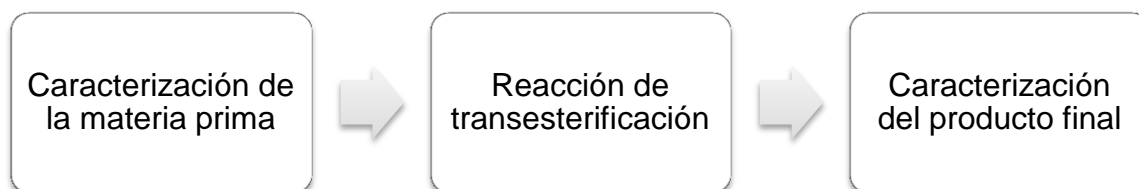


Figura 5 Proceso de producción de biodiesel a escala laboratorio

3.5.1. Caracterización del aceite de palma

- **Densidad relativa 25/25°C**

Para determinar la densidad relativa se procedió como indica la Norma INEN NTE 035 de la siguiente manera:

1. Homogenizar la muestra invirtiendo varias veces el recipiente que la contiene.
2. Sumergir el picnómetro durante varias horas en una solución crómica elaborada con 45g de dicromato de sodio en 100 mL de agua destilada y 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado. Enjuagar cinco veces en agua corriente y dos veces en agua destilada. Lavar con alcohol etílico y luego con éter etílico, secar hasta eliminar todos los vapores.
3. Llenar el picnómetro con agua destilada recién hervida y enfriada a 20°C, y taparlo evitándola inclusión de burbujas de aire. Después, sumergirlo en baño de agua a 25°C \pm 0,2°C y mantenerlo por 30 min.
4. Remover el agua que haya exudado el capilar; sacar el picnómetro del baño y secarlo con papel absorbente. Enfriarlo a temperatura ambiente durante 30 min y pesar con aproximación a 0,1 mg.
5. Vaciar el picnómetro y enjuagarlo con alcohol etílico y luego con éter etílico; dejarlo secar y pesarlo con aproximación a 0,1 mg.
6. Llenar completamente el picnómetro con la muestra preparada, llevarla a 23°C y taparla evitando la inclusión de burbujas de aire. A continuación, sumergirlo en baño de agua a 25°C \pm 0,2°C y mantenerlo por 30 min.
7. Remover cualquier porción de muestra que haya exudado el capilar; sacar el picnómetro del baño y secarlo con papel. Enfriarlo a temperatura ambiente durante 30 min y pesarlo con aproximación a 0,1 mg.
8. Realizar el procedimiento por duplicado, cuya diferencia no debe exceder 0,0005 g, caso contrario repetir la determinación.

- **Humedad**

1. Homogenizar la muestra invirtiendo varias veces el recipiente que la contiene.
2. En un cristizador, pesar 5 gramos de muestra, aproximadamente.
3. Colocar el cristizador con la muestra en una estufa a $103^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante una hora, enfriar a temperatura ambiente en un desecador y pesar.
4. Repetir el procedimiento anterior reduciendo el tiempo de calentamiento a 30 min, hasta que la diferencia de los pesos de una operación a otra no exceda de 0,001 g.

- ***Índice de acidez***

1. Homogenizar la muestra invirtiendo varias veces el recipiente que la contiene.
2. Preparar una mezcla 1:1 V/V de alcohol (95%)-éter dietílico. Neutralizar la mezcla de la siguiente manera: tomar 300 mL en un matraz Erlenmeyer, añadir 1 mL de fenoftaleína (como indicador de acidez) y agregar, gota a gota y agitando enérgicamente, solución 0,1 N de hidróxido de sodio hasta que aparezca un color rosado que persista durante aproximadamente 30 segundos.
3. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL, con aproximación a 0,01 g, pesar una cantidad de aceite de 50 a 60g.
4. Agregar alrededor de 100 mL de la mezcla alcohol-éter etílico neutralizada, hasta que la solución quede completamente clara, y titular los ácidos grasos libres con la solución 0,1 N de hidróxido de sodio hasta alcanzar una coloración rosa que persista por 30 segundos, aproximadamente.

3.5.2. Caracterización del metanol

Debido a que no se tiene una norma INEN que establezca la metodología para caracterizar este producto, se determinó únicamente la densidad por el método del picnómetro, siguiendo los pasos que se describen a continuación:

1. Homogenizar la muestra invirtiendo varias veces el recipiente que la contiene.
2. Sumergir el picnómetro durante varias horas en una solución crómica elaborada con 45g de dicromato de sodio en 100 mL de agua destilada y 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado. Enjuagar cinco veces en agua corriente y dos veces en agua destilada. Lavar con alcohol etílico y luego con éter etílico, secar hasta eliminar todos los vapores.
3. Llenar completamente el picnómetro con la muestra preparada, llevarla a 23°C y taparla evitando la inclusión de burbujas de aire. A continuación, sumergirlo en baño de agua a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ y mantenerlo por 30 min.
4. Remover cualquier porción de muestra que haya exudado el capilar; sacar el picnómetro del baño y secarlo con papel. Enfriarlo a temperatura ambiente durante 30 min y pesarlo con aproximación a 0,1 mg.
5. Realizar el procedimiento por duplicado, cuya diferencia no debe exceder 0,0005 g, caso contrario repetir la determinación.

3.5.3. Elaboración de biodiesel mediante catálisis homogénea

Este proceso se realizó con la finalidad de obtener el biodiesel que servirá como patrón para comparar la calidad del biodiesel preparado con catalizadores heterogéneos. En la Figura 6 se indican las etapas que conlleva realizar biodiesel con catalizadores homogéneos.

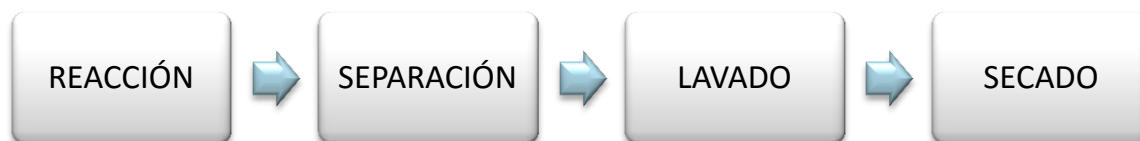


Figura 6 Esquema del proceso de elaboración de biodiesel mediante catálisis homogénea

A nivel de laboratorio, el reactor tiene como base un balón de tres bocas de 250 mL, en la primera se inserta un termómetro con el objetivo de controlar la temperatura de la reacción; en la segunda se conecta un condensador Liebig que sirve de reflujo para las porción del metanol que se evapora durante el proceso; y la tercera boca sirve de entrada para la alimentación de la materia prima, luego de lo cual es sellada con un tapón de hule. El sistema de calentamiento consiste en un recipiente lleno de agua que rodea el balón y cuya fuente de energía es una plancha, con agitación magnética, que funciona con 220 V. Se puede observar el reactor junto a todas sus partes en la Figura 7.

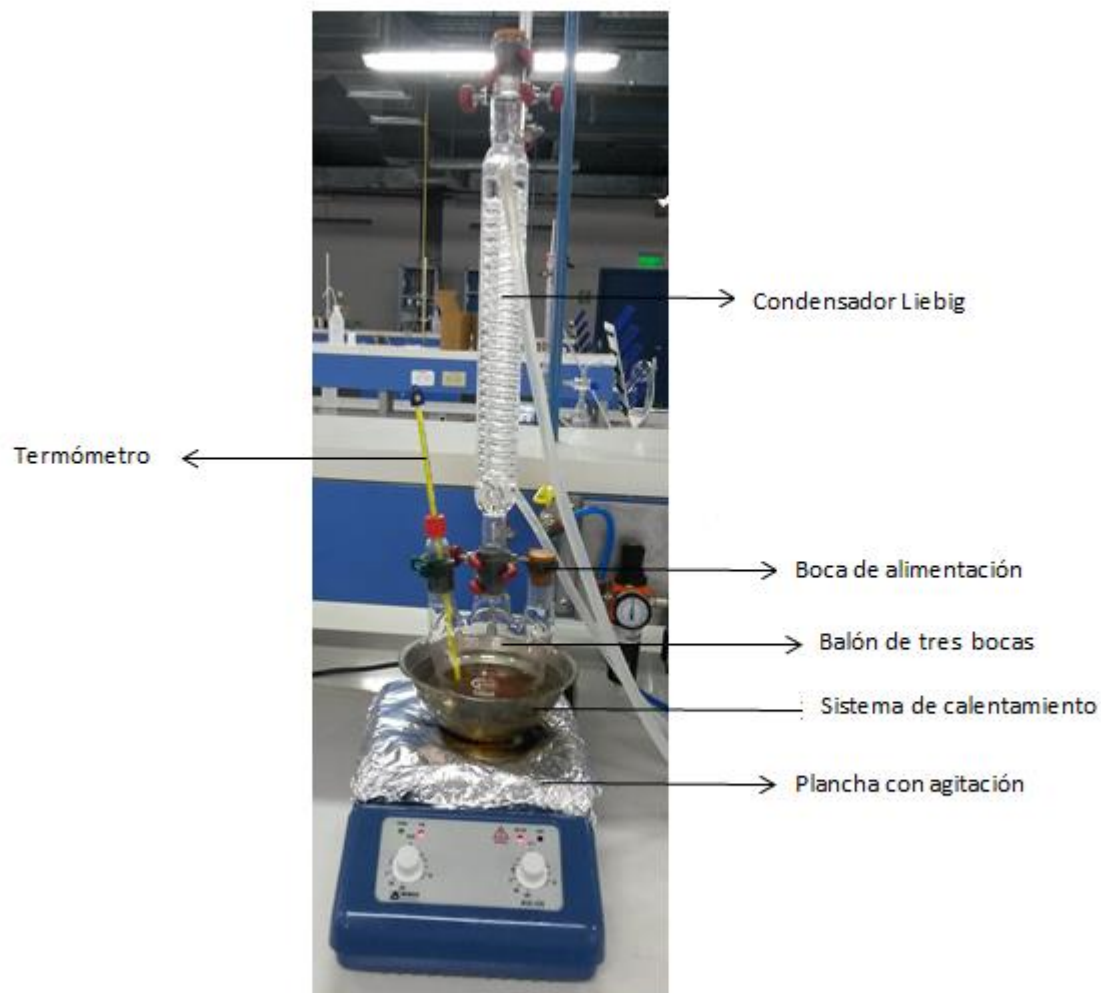


Figura 7 Reactor para obtención de biodiesel a nivel de laboratorio

Después de instalar el equipo, se procede con cada una de las etapas como se describe a continuación:

1. En un vaso de 250 mL, pesar 100 g de aceite y precalentar a 40°C.
2. Pesar 22, 598 g de metanol (cantidad necesaria para satisfacer la condición metanol: aceite de 6:1) y colocar en el reactor.
3. Pesar 0,5 g de hidróxido de sodio, es decir 0,5% en peso de aceite, y añadir al reactor.

4. Calentar la mezcla metanol-catalizador a 40°C y homogenizarla con el agitador magnético de la plancha de calentamiento durante 20 minutos.
5. Añadir el aceite al reactor, incrementar la temperatura hasta 55°C y dejar reaccionar durante 1 hora.
6. Apagar el sistema y colocar el producto en un embudo de separación durante 2 horas hasta que se formen dos fases como en el sistema mostrado la Figura 8.

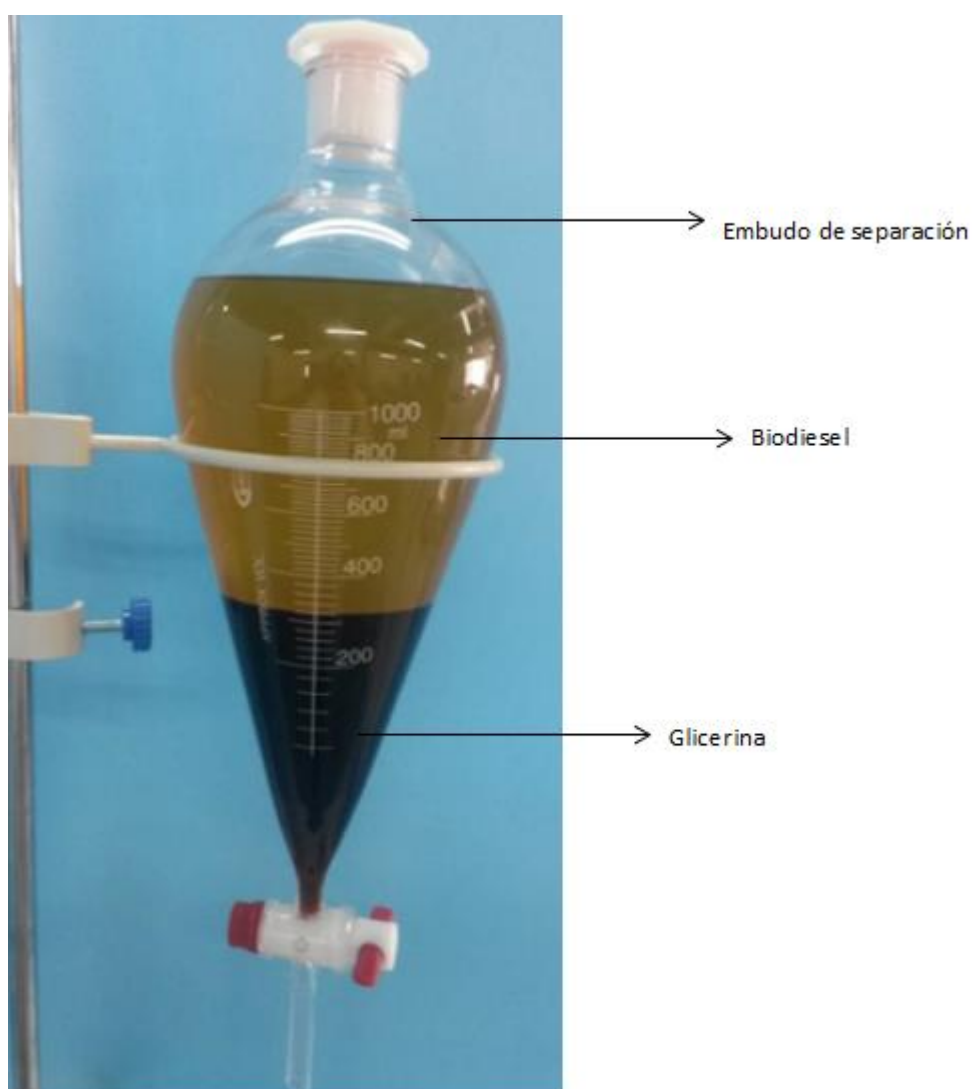


Figura 8 Sistema de separación

7. Extraer cuidadosamente la glicerina y almacenar.
8. Para lavar el biodiesel, colocar en el embudo, aproximadamente el doble en volumen de agua destilada a 35°C, agitar suavemente y dejar reposar durante 10 minutos.
9. Extraer el agua y medir el pH. Repetir el proceso de lavado hasta que el pH sea aproximadamente neutro.
10. Pesar el producto final y secar a 103°C durante 1 hora en la estufa; enfriar durante 30 minutos en el desecador y pesar. Repetir la etapa de secado, pero intervalos de 30 minutos, hasta que la diferencia de los pesos sea menor a 0,002 g.
11. Filtrar el biodiesel y almacenar lejos de la exposición a la luz.

3.5.4. Elaboración de biodiesel mediante catálisis heterogénea

El procedimiento para obtener biodiesel con catalizadores heterogéneos es similar al que se lleva a cabo con catalizadores homogéneos. Para el caso de catalizadores soportados sobre alúmina, se tiene una etapa preliminar que es la preparación de dicho catalizador por el método de impregnación por humedad incipiente, todo el proceso se enumera en los pasos siguientes:

1. En un vaso, pesar 15 g de alúmina, cantidad estimada para cuatro ensayos.
2. Preparar 22,5 mL de una solución con 5,25 g de sal precursora (Nitrato de potasio, yoduro de potasio o fluoruro de potasio, según sea el caso), correspondiente al 35% en peso de alúmina.
3. Impregnar lentamente la solución en la alúmina mientras se agita.
4. Estabilizar la mezcla a 60°C durante 2 horas y secar por 24 horas en una estufa.
5. Colocar en una mufla a la temperatura de descomposición de la sal correspondiente durante 5 horas, dejar enfriar y almacenar.

Una vez preparado el catalizador, para continuar con la obtención de biodiesel se procede de la siguiente manera:

1. En un vaso de 250 g, pesar 100 g de aceite y precalentar a 40°C.
2. Pesar 22, 598 g de metanol (cantidad necesaria para satisfacer la condición metanol: aceite de 6:1) y colocar en el reactor.
3. Pesar 3 g de catalizador (NO₃/Al₂O₃, KI/Al₂O₃ o KF/Al₂O₃), es decir 3% en peso de aceite, y añadir al reactor.
4. Calentar la mezcla metanol-catalizador a 40°C y homogenizarla con el agitador magnético de la plancha de calentamiento durante 20 minutos.
5. Añadir el aceite al reactor, incrementar la temperatura hasta 65°C y dejar reaccionar durante el tiempo establecido para cada ensayo.
6. Apagar el sistema y colocar el producto en un embudo de separación durante 2 horas hasta que se formen 2 fases.
7. Extraer cuidadosamente la glicerina junto con el catalizador, filtrar y almacenar por separado.
8. Para lavar el biodiesel, colocar en el embudo, aproximadamente el doble en volumen de agua destilada a 35°C, agitar suavemente y dejar reposar durante 2 horas.
9. Extraer el agua y repetir el proceso de lavado hasta que esté completamente transparente.
10. Pesar el producto final y secar a 103°C durante 1 hora en la estufa; enfriar durante 30 minutos en el desecador y pesar. Repetir la etapa de secado, pero intervalos de 30 minutos, hasta que la diferencia de los pesos sea menor a 0,002 g.
11. Filtrar el biodiesel y almacenar lejos de la exposición a la luz.

3.5.5. Caracterización del biodiesel obtenido

Además del rendimiento obtenido por la diferencia de pesos durante el proceso, se realizó la caracterización mediante un análisis cromatográfico y la

determinación de la densidad, viscosidad y flash point para verificar que se encuentren sus dentro de los límites establecidos en la Norma NTE INEN 2482 y garantizar su calidad.

- **Análisis cromatográfico**

Este análisis se realizó con la finalidad de determinar el contenido de metil ésteres en el producto final de cada experimento, se procedió como se indica:

1. Homogenizar la muestra invirtiendo varias veces el recipiente que la contiene.
2. Tomar 10 μL de la muestra, colocar en un vial y diluir en 1 mL de acetona.
3. Tapar el vial, colocar en el cromatógrafo y obtener el cromatograma.

- **Densidad a 15°C**

Se procedió de acuerdo al ensayo ASTM D 1298 utilizando un densímetro como instrumento de medición.

1. Homogenizar la muestra invirtiendo varias veces el recipiente que la contiene.
2. Introducir la aguja de succión del densímetro en la muestra de biodiesel y llenarlo.
3. Esperar aproximadamente 10 segundos y tomar la medición indicada.
4. Vaciar al densímetro y lavar con acetona.
5. Realizar el procedimiento por duplicado, cuya diferencia no debe exceder $0,6 \text{ kg/m}^3$, caso contrario repetir la determinación.

- **Viscosidad**

Se calculó la viscosidad con un viscosímetro Cannon Fenske de la Figura según lo dispuesto en el ensayo ASTM D 445.

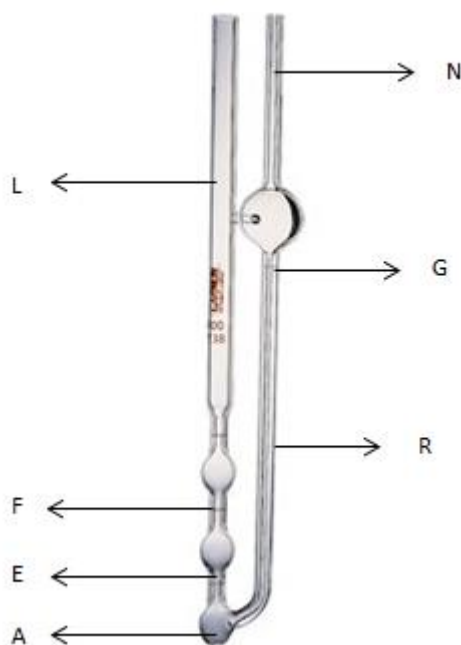


Figura 9 Viscosímetro Cannon Fenske

1. Homogenizar la muestra invirtiendo varias veces el recipiente que la contiene.
2. Limpiar el viscosímetro con acetona, secar y limpiar con aire comprimido.
3. Invertir el viscosímetro y sumergir el brazo N del tubo en la muestra de biodiesel.
4. Aplicar succión al brazo L hasta que el biodiesel llegue a la marca G.
5. Colocar un tapón de goma en el tubo L, limpiar el brazo N y girar el instrumento a su posición vertical normal.

6. Sumergir el viscosímetro en el baño a temperatura constante de 40°C, alineado verticalmente con un soporte.
7. Permitir que la muestra fluya a través del tubo capilar R hasta la mitad del bulbo A deteniendo el flujo al colocar un tapón de goma en el tubo y dejar reposar 10 minutos para que la temperatura se estabilice.
8. Retirar el tapón de goma y dejar que el menisco se desplace hacia el bulbo C, midiendo el tiempo que el menisco pasa de la marca E a la marca F.

- ***Punto de inflamación***

Se obtuvo el punto de inflamación mediante el método de la copa cerrada Pensky-Martens, siguiendo el proceso del ensayo ASTM D 93.

1. Limpiar y secar todas las partes de la copa y sus accesorios.
2. Llenar la copa con la muestra de biodiesel hasta el nivel indicado por la marca.
3. Colocar la tapa sobre la copa y ubicarla en la placa calefactora.
4. Insertar el termómetro y llevar el equipo a una temperatura 11°C menor al punto de inflamación esperado.
5. Encender la llama de prueba y ajustarla a 4 mm de diámetro, aproximadamente.
6. Calentar a una velocidad de 5^o 6°C/min.
7. Conectar el agitador entre 90 y 120 rpm.
8. Aplicar la llama de prueba a cada lectura de temperatura que sea múltiplo de 2°C.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Caracterización del aceite de palma

4.1.1. Densidad relativa 25/25°C

Los datos experimentales del ensayo NTE INEN 35 para la determinación de la densidad relativa a 25°C se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10

Datos experimentales para la determinación de la densidad relativa

N ensayo	Masa picnómetro vacío (g)	Masa picnómetro con agua (g)	Masa picnómetro con aceite(g)
1	15,3826	25,0779	24,2376
2	15,3828	25,0778	24,2376

El experimento se realizó por duplicado, con el mismo instrumento y a las mismas condiciones ambientales, los resultados se expresan en la Tabla 11. La diferencia de la densidad relativa entre cada prueba es menor al 0,0005 g y la densidad relativa se determinó mediante la Ecuación 1, con un valor promedio de 0,9133 que se encuentra entre 0,891 y 0,914, que son los límites establecidos.

$$d_{25} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m}$$

Ecuación 1 Densidad relativa a 25°C

donde

d_{25} : densidad relativa a 25°C.

m : masa del picnómetro vacío, en g.

m_1 : masa del picnómetro con agua destilada, en g.

m_2 : masa del picnómetro con muestra, en g.

Tabla 11

Resultados de la determinación de la densidad relativa del aceite de palma

N prueba	Densidad relativa 25/25°C
1	0,9133
2	0,9133
Diferencia	0,0000
Promedio	0,9133

4.1.2. Humedad

El contenido de humedad y compuestos volátiles del aceite de palma Danolín, usado en la reacción de transesterificación, se determinó mediante el ensayo NTE INEN 39, experimentalmente se obtuvieron los datos de la Tabla 12; mientras que los resultados obtenidos por la Ecuación 2, se expresan en la Tabla 13.

Tabla 12**Datos experimentales para la determinación del contenido de humedad**

N ensayo	Masa cristalizador (g)	Masa aceite (g)	Masa cristalizador con aceite (g)
1	34,066	5,017	39,083
2	34,065	5,068	39,133

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100$$

Ecuación 2 Pérdida por calentamiento

siendo:

P: pérdida por calentamiento, en porcentaje de masa.

m: masa del cristalizador, en g.

m₁: masa del cristalizador con la muestra antes del calentamiento, en g.

m₂: masa del cristalizador con la muestra después del calentamiento, en g.

Tabla 13**Resultados de la determinación de la pérdida por calentamiento**

	Ensayo 1		Ensayo 2	
Tiempo (min)	Masa cristalizador con aceite (g)	Diferencia (g)	Masa cristalizador con aceite (g)	Diferencia (g)
0	39,083	0	39,091	0
60	39,082	0,001	39,090	0,001
30	39,081	0,001	39,089	0,001
	Pérdida total (g)	0,002		0,002
	Pérdida total (%)	0,040		0,040

El resultado promedio de la pérdida de masa por calentamiento a 103°C es 0,040 %, un valor menor a 0,05%, por lo tanto cumple con la norma. En el primer tratamiento se perdió un total de 0,002 g mientras en el segundo 0,003 g; en ambos tratamientos bastó realizar el proceso de calentamiento en la estufa dos veces, para que la diferencia de masas sea menor a 0,002 como lo indica el procedimiento.

4.1.3. Índice de acidez

Los datos experimentales correspondientes al volumen de solución de hidróxido de sodio, necesario para titular los ácidos grasos presentes en determinada cantidad de aceite de palma, se encuentran en la Tabla 14, así como los resultados del experimento calculados con la Ecuación 3.

$$A = \frac{M \times V \times N}{10 \times m}$$

Ecuación 3 Acidez

siendo:

A: acidez del producto.

M: masa molecular del ácido usado para expresar el resultado.

V: volumen de la solución de hidróxido de sodio o de potasio empleado en la titulación, en cm³.

N: normalidad de la solución de hidróxido de sodio o de potasio.

m: masa de la muestra analizada, en g.

Tabla 14**Datos experimentales y resultados de la determinación de la acidez del aceite de palma**

N ensayo	Masa aceite (g)	Volumen solución hidróxido de sodio (mL)	Acidez (%)
1	50,038	1,2	0,065
2	50,206	1,3	0,070
		Diferencia	0,005
		Promedio	0,068

La acidez final se encuentra por debajo del límite establecido en la norma NTE INEN 38, con un valor de 0,068 %, es decir, el contenido de ácidos grasos libres es bajo y está bajo el límite máximo de 0,2% indicado en la norma respectiva. Con esto se reduce la posibilidad de que se formen jabones durante la transesterificación y se evita un proceso previo de acondicionamiento.

4.2. Caracterización del metanol**4.2.1. Densidad**

Como se me mencionó en el Capítulo III, en el país no existe producción de metanol y, como consecuencia, tampoco una normativa para regular su calidad, sin embargo se ha realizado la determinación de la densidad con el método del picnómetro, los datos del experimento se encuentran en la Tabla 15.

Tabla 15**Datos experimentales para la determinación de la densidad del metanol**

N ensayo	Volumen picnómetro (mL)	Masa picnómetro vacío (g)	Masa picnómetro con metanol(g)
1	9,9702	15,4298	23,3024
2	9,9702	15,4297	23,3022

Para constatar que el valor de la densidad sea el correcto, se realizó dos ensayos con la misma muestra y bajo las mismas condiciones, obteniendo los resultados de a Tabla 16, mediante la Ecuación 4. La densidad promedio fue de 0,7896 g/mL, que coincide con el rango de valores dados por el fabricante.

$$\rho = m/V$$

Ecuación 4 Densidad

donde,

ρ : densidad, g/mL.

m: masa, g.

V: volumen, mL.

Tabla 16**Resultados de la densidad del metanol**

N ensayo	Densidad a 25°C (g/mL)
1	0,7896
2	0,7896
Diferencia	0
Promedio	0,7896

4.3. Elaboración de biodiesel

4.3.1. Determinación de las masas de metanol y catalizador

Se definió una alimentación de 100 g de aceite como base de cálculo, a partir de lo cual se determinó las cantidades requeridas de metanol y de catalizador que satisfacen las condiciones de reacción dadas con anterioridad.

La cantidad de metanol que se ocupó en cada ensayo se calculó mediante la Ecuación 5; por convención, en todos los experimentos, la masa de metanol que se utilizó es el doble de la necesaria para completar, teóricamente, la reacción, razón por la cual se multiplica por el coeficiente 2 al resultado de la masa de metanol.

$$M_m = 2 \times \frac{M_{ac} \times E_m \times PM_m}{PM_{ac} \times E_{ac}}$$

Ecuación 5 Masa del metanol

donde,

M_m : masa de metanol, g.

M_{ac} : masa de aceite, g.

E_m : coeficiente estequiométrico del metanol en la reacción de transesterificación.

PM_m : peso molecular del metanol, g/mol.

PM_{ac} : peso molecular del aceite, g/mol.

E_{ac} : coeficiente estequiométrico del aceite en la ecuación de transesterificación.

El peso molecular del aceite se obtuvo con la Ecuación 6, tomando en cuenta que es una mezcla de triglicéridos formados por ácidos grasos, en diferentes porcentajes, tal como se indica en la Tabla 3. Se obtiene un promedio del peso

molecular de los ácidos grasos, que es la sumatoria de las contribuciones de cada ácido graso, resultado de la multiplicación de cada peso molecular por su respectivo porcentaje, como se indica en la Tabla 17; a este nuevo peso se resta un hidrógeno, que será reemplazado por un carbono; y a este resultado se multiplica por 3, debido a que cada triglicérido está formado por 3 ácidos grasos; finalmente se suma 41 g/mol, correspondientes al peso de los carbonos que se enlazan y unen a los ácidos grasos.

Tabla 17

Contribuciones de los ácidos grasos al peso molecular

Ácido Graso	Fracción Ácido Graso	Peso molecular (g/mol)	Contribución al peso molecular promedio (g/mol)
Laúrico	0,002	200,3178	0,4006
Mirístico	0,011	228,3709	2,5121
Palmítico	0,410	256,4241	105,1339
Estearico	0,043	284,4772	12,2325
Oleico	0,430	282,4614	121,4584
Linoleico	0,100	280,445	28,0445
Linolénico	0,004	278,43	1,1137
		Promedio	270,8957

$$PM_{ac} = 3(PM_{ag} - 1) + 41$$

Ecuación 6 Peso molecular del aceite

donde,

PM_{ac} : peso molecular del aceite de palma, g/mol.

PM_{ag} : peso molecular promedio de los ácidos grasos contenidos en el aceite, g/mol.

La cantidad de catalizador para todos los casos es 3% en relación al peso de aceite, por lo tanto, para una masa de 100 g de aceite, siempre se requiere 3 g de catalizador; de igual manera, la obtención del biodiesel de referencia se realiza con 0,5% de catalizador en relación al peso de aceite, que corresponde a 0,5 g.

4.3.2. Estimación del rendimiento de la reacción

Para determinar el rendimiento, se consideró únicamente la masa de metil-ésteres. En principio se tuvo la premisa de que la masa del producto final, obtenido después del lavado y secado, es una mezcla de metil-ésteres en su totalidad, pero el análisis cromatográfico demostró, en todos los casos, que en el producto final, no solamente se podía observar metil-ésteres, sino también otros compuestos más pesados como monoglicéridos y diglicéridos, producto de una conversión incompleta.

En las Tablas de la 18 a la 21 se presentan los datos experimentales para cada catalizador a diferentes tiempos de reacción, así como los resultados del rendimiento. El área de los cromatogramas, que permite diferenciar la concentración de metil-ésteres contenido en el producto final con otros compuestos, se tomó de la integración realizada por el software del Cromatógrafo de Gases, indicado en el procedimiento, utilizado para este análisis.

La masa de aceite de la alimentación en cada experimento, corresponde a datos obtenidos in situ. El peso molecular del aceite se determinó con anterioridad mediante la Ecuación 6, mientras que el peso molecular del biodiesel se calculó con la Ecuación 7, tomando como referencia el peso

molecular promedio de los ácidos grasos, al que se resta el peso de un hidrógeno, sustituido por un metilo con peso molecular 15 g/mol.

$$PM_b = (PM_{ag} - 1) + 15$$

Ecuación 7 Peso molecular del biodiesel

donde,

PM_b : peso molecular del biodiesel, g/mol.

PM_{ag} : peso molecular de los ácidos grasos, g/mol.

Los gramos del producto final que debió obtenerse se determinaron por estequiometría, partiendo de la cantidad de aceite de alimentación medida en el proceso. Cabe destacar que para este cálculo no se tomaron en cuenta reacciones secundarias, es decir, se consideraron una selectividad y conversión del cien por ciento. En contraste, la cantidad real del producto obtenido se midió al final del proceso, en donde se observó la presencia de varios compuestos que no corresponden a metil-ésteres, por lo tanto, a la cantidad de líquido elaborado se multiplicó por la fracción correspondiente a los metil-ésteres, teniendo un nuevo valor para la masa del producto final, que contempla sólo metil-ésteres, con la que se calculó el rendimiento.

El rendimiento de metil-ésteres se obtuvo con la Ecuación 8, que relaciona la masa real de metil-ésteres contenida en el producto de cada experimento, con la cantidad que se estimó, debió obtenerse.

$$\text{Rendimiento}(\%) = \frac{\text{masa de metilésteres}}{\text{masa que debe obtenerse}} \times 100$$

Ecuación 8 Rendimiento

Tabla 18

Rendimiento para el CaO a diferentes tiempos de reacción

Catalizador	CaO			
Tiempo de reacción (h)	2	4	6	8
Área metilésteres	3464096777	3697781173	1448638006	950252627
Área otros	27224297,6	26623683,8	207545613	278473192
Área total	3491321074	3724404857	1656183619	1228725819
% Metil ésteres	99,22	99,29	87,47	77,34
% Otros	0,78	0,71	12,53	22,66
Masa aceite (g)	99,3	99,158	99,09	99,552
Peso molecular aceite (g/mol)	850,6871	850,6871	850,6871	850,6871
Peso molecular biodiesel (g/mol)	284,8957	284,8957	284,8957	284,8957
Masa que debe obtenerse (g)	99,7669	99,6242	99,5559	100,0201
Masa obtenida (g)	47,449	62,374	17,309	12,674
Masa metilésteres (g)	47,079	61,928	15,140	9,802
Rendimiento (%)	47,19	62,16	15,21	9,80

Tabla 19

Rendimiento para el KNO₃/Al₂O₃ a diferentes tiempos de reacción

Catalizador	KNO ₃ /Al ₂ O ₃			
Tiempo de reacción (h)	2	4	6	8
Área metilésteres	551293626	1274606357	783869062	735230592
Área otros	192398809	386362096	226335150	319012740
Área total	743692435	1660968452	1010204211	1054243332
% Metil ésteres	74,13	76,74	77,60	69,74
% Otros	25,87	23,26	22,40	30,26
Masa aceite (g)	99,087	99,022	99,154	99,592
Peso molecular aceite (g/mol)	850,6871	850,6871	850,6871	850,6871
Peso molecular biodiesel (g/mol)	284,8957	284,8957	284,8957	284,8957
Masa que debe obtenerse (g)	99,5529	99,4876	99,6202	100,0603

CONTINÚA 

Masa obtenida (g)	65,336	59,313	77,572	78,65
Masa metilésteres (g)	48,433	45,516	60,192	54,851
Rendimiento (%)	48,65	45,75	60,42	54,82

Tabla 20

Rendimiento para el KI/Al₂O₃ a diferentes tiempos de reacción

Catalizador	KI/Al ₂ O ₃			
	2	4	6	8
Tiempo de reacción (h)				
Área metilésteres	890139724	672518200	1313113622	1628667549
Área otros	564217890	215756251	477495300	665319622
Área total	1454357614	888274450	1790608922	2293987171
% Metil ésteres	61,21	75,71	73,33	71,00
% Otros	38,79	24,29	26,67	29,00
Masa aceite (g)	99,794	99,716	99,423	99,713
Peso molecular aceite (g/mol)	850,6871	850,6871	850,6871	850,6871
Peso molecular biodiesel (g/mol)	284,8957	284,8957	284,8957	284,8957
Masa que debe obtenerse (g)	100,2632	100,1849	99,8905	100,1819
Masa obtenida (g)	63,67	62,545	50,776	32,308
Masa metilésteres (g)	38,969	47,353	37,236	22,938
Rendimiento (%)	38,87	47,27	37,28	22,90

Tabla 21

Rendimiento para el KF/Al₂O₃ a diferentes tiempos de reacción

Catalizador	KF/Al ₂ O ₃			
	2	4	6	8
Tiempo de reacción (h)				
Área metilésteres	3178816355	1339450228	1805523993	2143627506
Área otros	1006338087	349661117	248641584	569613079
Área total	4185154441	1689111345	2054165577	2713240585
% Metil ésteres	75,95	79,30	87,90	79,01
% Otros	24,05	20,70	12,10	20,99
Masa aceite (g)	99,724	99,412	99,152	99,8

CONTINÚA 

Peso molecular aceite (g/mol)	850,6871	850,6871	850,6871	850,6871
Peso molecular biodiesel (g/mol)	284,8957	284,8957	284,8957	284,8957
Masa que debe obtenerse (g)	100,1929	99,8794	99,6182	100,2693
Masa obtenida (g)	38,077	24,413	25,049	28,703
Masa metilésteres (g)	28,921	19,359	22,017	22,677
Rendimiento (%)	28,87	19,38	22,10	22,62

Se elaboró los siguientes gráficos para observar la variación de la cantidad de producto obtenido, contenido de metil-ésteres en el producto y rendimiento de metil-ésteres. Además se puede estudiar el comportamiento de la reacción en cada experimento.

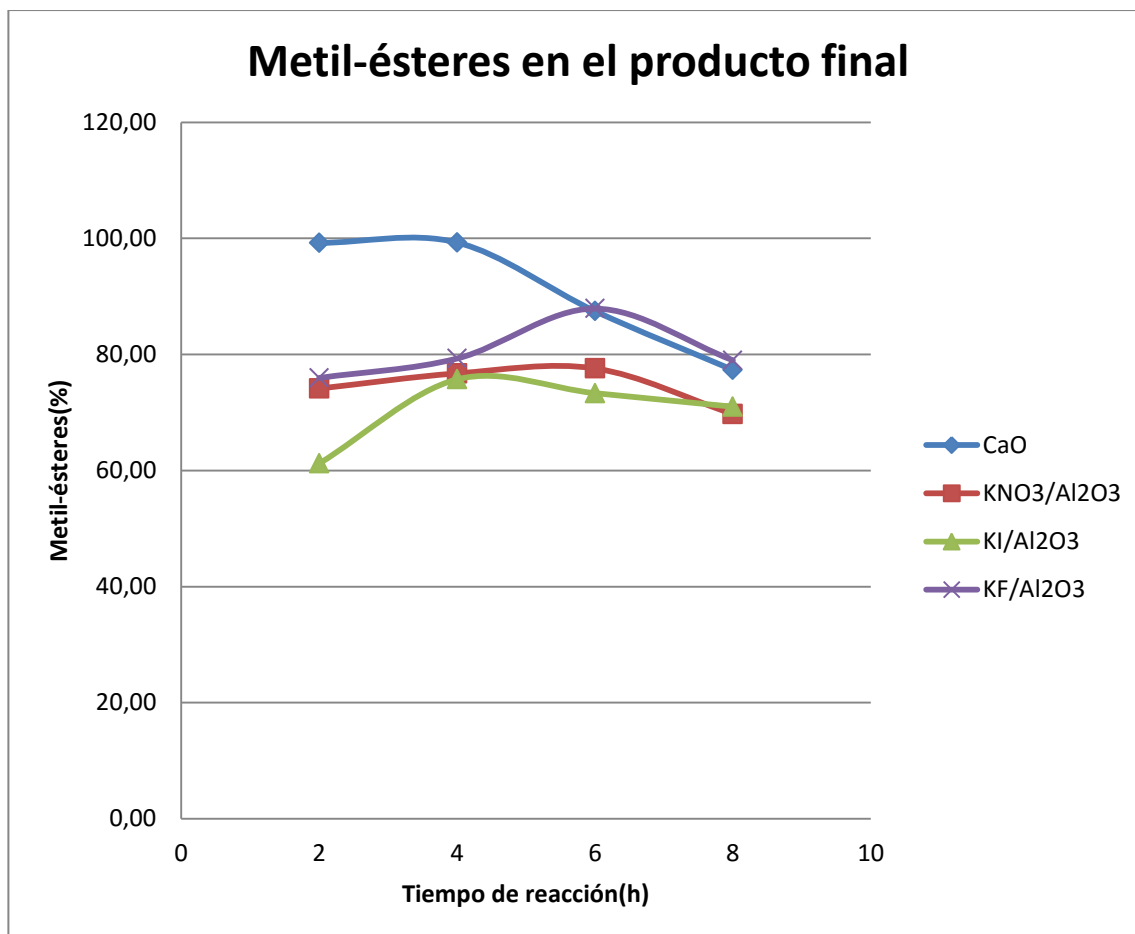


Gráfico 1 Porcentaje de metil-ésteres contenidos en el producto final

En el Gráfico 1 se puede evidenciar que el experimento con el contenido más alto de metil-ésteres en el producto final, es el realizado con CaO como catalizador y un tiempo de reacción de 4 h, con un valor de 99,29%. Mientras que la cantidad más baja fue de 61,21% al utilizar KI/Al₂O₃ durante 2 h. En general los ensayos realizados con CaO contienen más metil-ésteres que el resto de catalizadores. A partir de esto se puede observar que el CaO es más activo, probablemente por su basicidad; por otro lado el catalizador menos activo es el preparado con yoduro de potasio, mientras los demás catalizadores tienen valores aceptables.

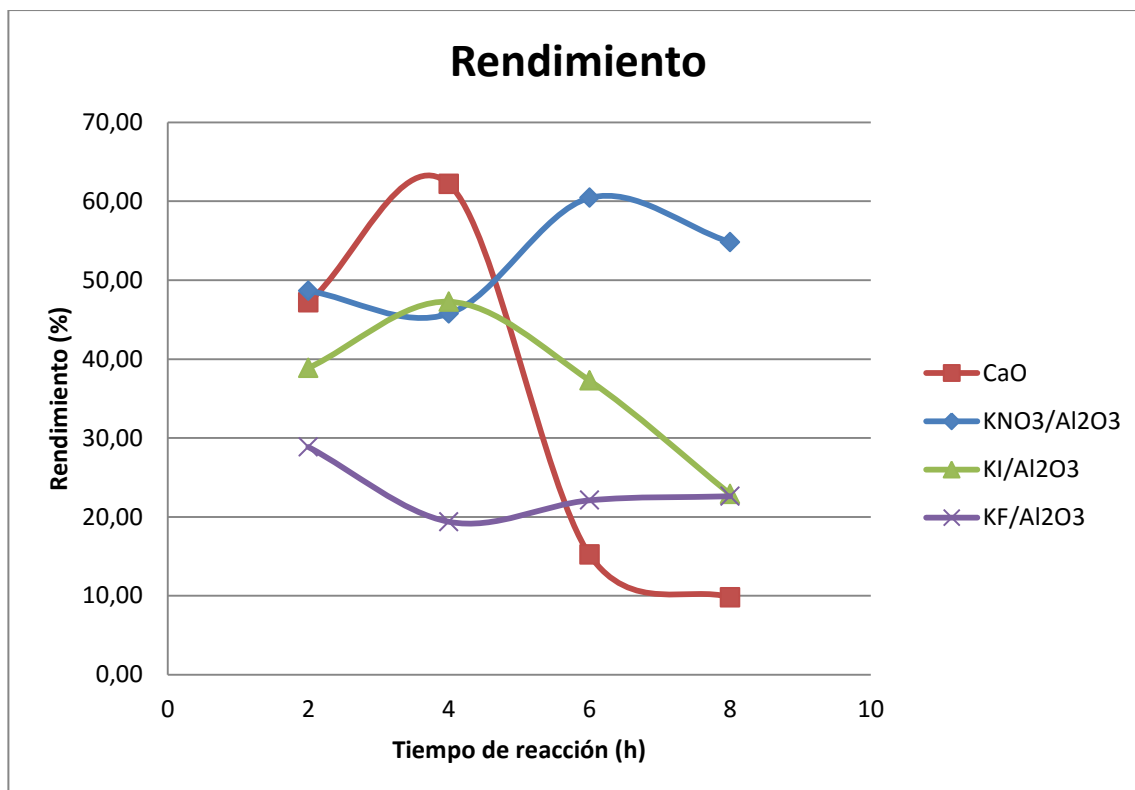


Gráfico 2 Rendimiento de metil-ésteres

El Gráfico 2 indica el rendimiento de la reacción orientada hacia los metil-ésteres. El rendimiento más alto fue el del experimento realizado con CaO durante 4 h, con un valor de 62,16%; seguido por experimento dado con KNO₃/Al₂O₃ durante 6 h. El rendimiento más bajo fue el obtenido con CaO y un tiempo de reacción de 8 h.

Es importante señalar que hay pérdida de líquido en el proceso de lavado del biodiesel, se presume que se tratan de triglicéridos que no reaccionaron, monoglicéridos y diglicéridos.

4.3.3. Análisis estadístico de variables

Se realizó un análisis de la varianza para establecer las condiciones óptimas de reacción, se utilizó el software Statgraphics que analiza la significancia estadística de las variables estudiadas. El tipo de análisis fue multifactorial con un nivel de confianza del 95%, presentado en la Tabla 22.

Tabla 22
Tabla ANOVA para el rendimiento

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES	-	-	-	-	-
A:Catalizador	1749,42	3	583,141	2,99	0,0884
B:Tiempo de reacción (h)	632,831	3	210,944	1,08	0,4052
RESIDUOS	1756,06	9	195,117	-	-
TOTAL (CORREGIDO)	4138,31	15	-	-	-

El valor-P, tanto para el catalizador como para el tiempo de reacción, muestra que no existe una variación estadísticamente significativa en el rendimiento para estas variables.

En las Figura 10 y 11 se representan las medias de cada catalizador y tiempo de reacción, respectivamente, con un nivel de confianza del 95%. Se puede evidenciar que no existe significancia estadística en ninguna de las variables, lo que se asume cuando los intervalos se traslapan horizontalmente como es el caso.

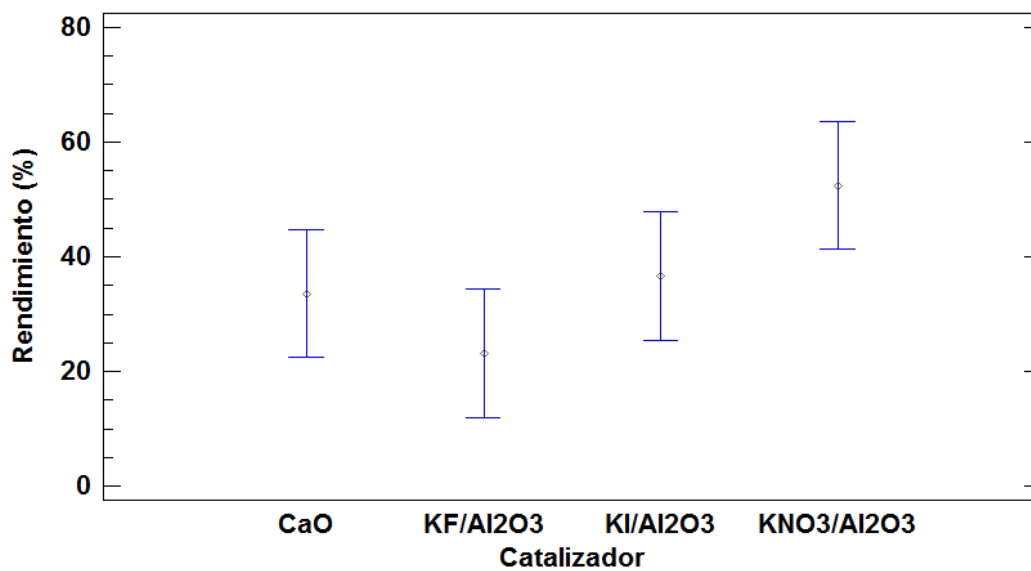


Figura 10 Gráfico de medias del rendimiento respecto al tipo de catalizador

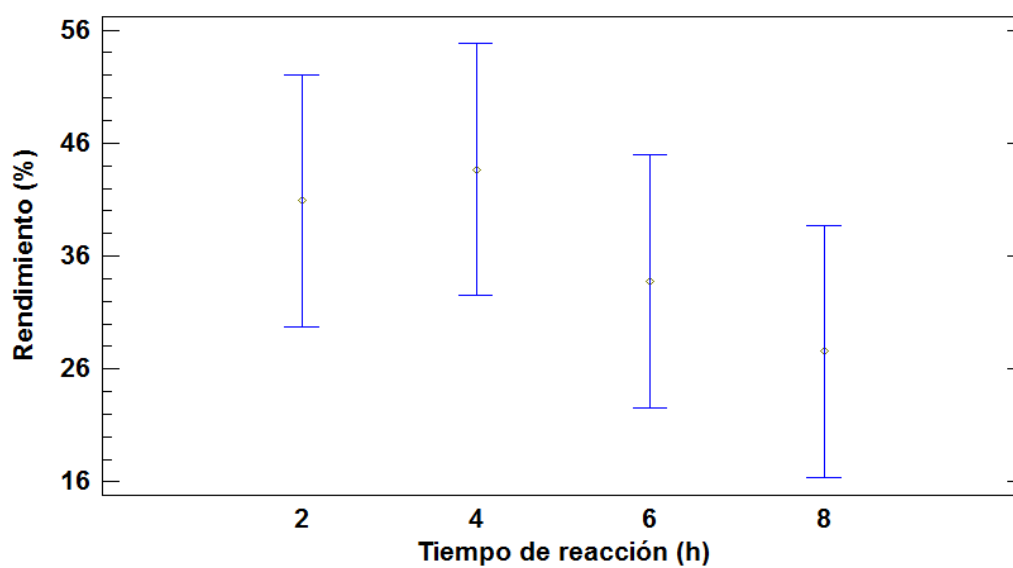


Figura 11 Gráfico de medias del rendimiento respecto al tiempo de catalizador

4.4. Caracterización del biodiesel

4.4.1. Densidad a 15°C

Se realizó la medición de la densidad a 15°C, con el instrumento descrito en el procedimiento, que cumple las condiciones del método de ensayo ASTM D 1298, estipulado para este caso. Los datos resultantes que se exponen en la Tabla 23 muestran que las densidades de los experimentos realizados con CaO como catalizador durante 2, 4 y 6 h, cumplen con lo dispuesto en la NTE INEN 2482; el resto de valores se encuentran fuera del rango indicado.

Tabla 23
Densidades de los productos obtenidos

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Densidad (kg/m ³)			
		Medición 1	Medición 2	Promedio	Error (%)
CaO	2	882,10	882,40	882,25	0
	4	882,30	882,00	882,15	0
	6	893,30	892,80	893,05	0
	8	909,10	908,80	908,95	0,99
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	2	916,30	916,60	916,45	1,83
	4	913,10	912,80	912,95	1,44
	6	913,70	913,80	913,75	1,53
	8	916,60	916,20	916,4	1,82
KI/Al ₂ O ₃	2	916,40	916,70	916,55	1,84
	4	914,10	914,10	914,10	1,57
	6	912,50	912,70	912,60	1,40
	8	915,10	914,70	914,90	1,66
KF/Al ₂ O ₃	2	908,30	907,90	908,10	0,90
	4	892,90	893,20	893,05	0,77
	6	896,10	896,40	896,25	0,42
	8	902,30	902,20	902,25	0,25

Adicionalmente, se estimó el porcentaje de error de la densidad con respecto al límite más cercano. El error más grande fue 1,84%, que pertenece al biodiesel obtenido con KI/Al₂O₃ durante 2 h de reacción.

4.4.2. Viscosidad cinemática a 40°C

Se determinó la viscosidad a 40°C, como indica la norma para este caso, en el proceso se utilizó dos tipos de viscosímetros, con capilares y por lo tanto factores diferentes como se aprecia en la Tabla 24, con el objetivo de reducir el tiempo medido en muestras más viscosas. El valor de la viscosidad se tiene al multiplicar el factor, propio de cada viscosímetro, por el tiempo medido, después de obtiene un promedio de las dos mediciones.

Tabla 24
Viscosidad de las muestras de biodiesel

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Viscosidad (mm ² /s)					
		Factor (mm ² /s ²)	Tiempo 1 (s)	Viscosidad 1	Tiempo 2 (s)	Viscosidad 2	Promedio
CaO	2	0,01423	326,00	4,64	323,00	4,59629	4,62
	4	0,01423	326,00	4,64	325,00	4,62475	4,63
	6	0,223	47,00	10,48	48,00	10,704	10,59
	8	0,223	84,00	18,73	83,00	18,509	18,62
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	2	0,01423	1931,00	27,48	1935,00	27,5351	27,51
	4	0,01423	1383,00	19,68	1387,00	19,737	19,71
	6	0,223	167,00	37,24	163,00	36,349	36,80
	8	0,223	201,00	44,82	200,00	44,6	44,71
KI/Al ₂ O ₃	2	0,223	202,00	45,05	199,00	44,377	44,71
	4	0,223	163,00	36,35	163,00	36,349	36,35
	6	0,223	137,00	30,55	136,00	30,328	30,44
	8	0,223	133,00	29,66	131,00	29,213	29,44
KF/Al ₂ O ₃	2	0,223	97,00	21,63	100,00	22,3	21,97
	4	0,223	56,00	12,49	56,00	12,488	12,49
	6	0,223	60,00	13,38	61,00	13,603	13,49
	8	0,223	85,00	18,96	84,00	18,732	18,84

4.4.3. Punto de inflamación

Tomando en cuenta que presión de la ciudad de Latacunga es inferior a presión estándar, se realizó una corrección en el valor del punto de inflamación mediante la Ecuación 9.

$$A = C + 0,23(101,3 - B)$$

Ecuación 9 Corrección punto de inflamación

donde,

A: Punto de inflamación corregida, °C.

C: Punto de inflamación observada, °C.

B: Presión barométrica ambiente, KPa. En este caso $B = 73,214$.

El punto de inflamación se midió como se indica en el Capítulo III. Debido a que la muestra necesaria para realizar la medición es 75 g aproximadamente, sólo se pudo analizar dos muestras que cumplieran con este requisito. Las muestras estudiadas fueron de los experimentos realizados con $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador durante los tiempos de reacción de 4 y 6 h; resultaron ser mayor al mínimo requerido en la norma correspondiente.

4.5. Caracterización del biodiesel de referencia

La obtención y caracterización se realizó con el proceso indicado en el Capítulo III, de forma conjunta con los productos de los experimentos y con el mismo procedimiento para calcular las propiedades. Las condiciones de obtención fueron 55°C de temperatura, presión atmosférica, tiempo de reacción 1 h, 0,5% de NaOH como catalizador y relación metanol: aceite de 6: 1. En la Tabla 25 se pueden observar los resultados del rendimiento y caracterización.

Tabla 25
Caracterización del biodiesel de referencia

Área de metil-ésteres	Rendimiento (%)	Densidad (kg/mL)	Viscosidad (mm ² /s)
5573680922	95,68	889,5	4,5322

Tanto el contenido de metil-ésteres como el rendimiento, es mayor en el biodiesel de referencia que el contenido en todos los experimentos realizados, por lo tanto no se ha conseguido tener ventajas de la catálisis heterogénea respecto a la catálisis homogénea para producir biodiesel.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Todas las propiedades medidas del aceite de palma están dentro de los rangos establecidos en las normas, por lo tanto además de ser un aceite apto para el consumo humano, también es idóneo para aplicar el proceso de transesterificación.
- Se determinó que se produjeron reacciones secundarias que no fueron consideradas al inicio de la investigación; debido a la presencia de compuestos como moglicéridos y diglicéridos, que se pudieron apreciar en el análisis cromatográfico.
- Las condiciones de reacción que reportaron el rendimiento más alto, con un valor de 62,16%, se dieron al utilizar 3% en peso de Óxido de Calcio como catalizador durante 4 h, a una temperatura de 65°C, presión atmosférica y relación molar metanol:aceite 6:1.
- El rendimiento más bajo fue de 9,80, utilizando 3% en peso de Óxido de Calcio como catalizador durante 8 h, a una temperatura de 65°C, presión atmosférica y relación molar metanol:aceite 6:1.
- Para los factores estudiados, se determinó que no existe variación estadísticamente significativa en el rendimiento, por lo que no es viable obtener un modelo matemático que describa su comportamiento. Debido a que las propiedades físicas y químicas de cada catalizador son diferentes.
- Se pudo observar que, en todos los casos, que el rendimiento, con un tiempo de reacción de 8 h no es mayor a los obtenidos con tiempos menores.

- El rendimiento del biodiesel de referencia, con un valor de 95,68%, es mayor a los rendimientos de los productos obtenidos mediante un proceso de transesterificación con catálisis heterogénea.
- La densidad y viscosidad de los productos obtenidos con $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en todos los tiempos, fue mayor al límite establecido.

5.2. Recomendaciones

- Es necesario realizar la separación de metil-ésteres del resto de compuestos obtenidos en el producto final con el objetivo de mejorar las características del mismo.
- Se recomienda llevar a cabo el mismo procedimiento en el reactor con los monoglicéridos y diglicéridos separados, para determinar si se pueden convertir en metil-ésteres.
- Es conveniente aumentar la relación molar metanol: aceite, para favorecer la conversión de triglicéridos hacia metil-ésteres.
- Es necesario realizar un diseño experimental para cada catalizador, por separado, para evitar la interferencia de factores no controlables que influyen considerablemente en la variación del rendimiento.
- Se recomienda estudiar la variación del rendimiento a diferentes presiones, con la finalidad de obtener mayor cantidad de metil-ésteres en el producto final.
- Realizar un estudio cinético de la reacción de transesterificación, con cada uno de los catalizadores utilizados, para determinar en qué punto el rendimiento empieza a disminuir y optimizar el tiempo de reacción.
- Es importante, de tener la instrumentación necesaria, determinar todas las características del producto obtenido para verificar que se encuentren dentro de la norma y garantizar la calidad del mismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Evangelista, J., Chellappa, T., Coriolano, A., Fernandes, V., Souza, L., & Araujo, A. (2012). Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil. *Fuel Processing Technology*, 90-95.
- Alfaro, M., & Ortiz, E. (2006). *Ministerio de Agricultura y Ganadería de Costa Rica*. Obtenido de Proceso de producción del aceite de palma 2006.
- Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C., & Bunyakiat, K. (2009). Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal*, 468-474.
- Boz, N., Degirmenbasi, N., & Kalyon, D. (2009). Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 590-596.
- Cárdenas, C. (2014). *Obtención de biodiésel a partir de aceites de frituras, utilizando un nuevo catalizador*. Quito: Universidad Central del Ecuador.
- CARRIÓN, L., & CUVI, M. (1984). *La palma africana en el Ecuador: Tecnología y expansión empresarial*. Quito: Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales, Sede Quito.
- Castro, P., Coello, J., & Castillo, L. (2007). *Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú*. Lima: Soluciones Prácticas-ITDG.
- Cuevas, R. (27 de 03 de 2009). *Departamento de programas audiovisuales de la UNAM*. Recuperado el 7 de Marzo de 2017, obtenido de Métodos de preparación de catalizadores sólidos:
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Perparacion_7191.pdf

- Curcio, H., Muller, C., & Podepiora, C. (s.f.). *Obtención de metanol*.
- Da Costa, J. P., Duarte, A., Di Souza, L., & Souza, A. (2016). Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 887-894.
- Díaz Ortiz, J. (2006). *Mecánica de los fluidos e hidráulica*. Cali: Universidad del Valle.
- Faraldos, M., & Gobierno, C. (2011). *Técnicas de Análisis y caracterización de materiales*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- FEDEPAL. (2016). *Ecuador: producción, consumo y excedentes de aceite de palma*. Recuperado el 6 de Marzo de 2017, obtenido de Estadísticas: <http://fedapal.com/web/index.php/joomla/estadisticas-nacionales>
- Haro, C. (2012). *Diseño conceptual de una planta de recuperación de arcillas de blanqueo empleadas en la decoloración de aceites vegetales comestibles*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill.
- Hayyan, A., Alam, M., Mirghani, M., Kabbashi, N., Mohd Hakimi, N., Mohd Siran, Y., & Tahiruddin, S. (2010). Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes. *Bioresource Technology*, 7804-7811.
- Hernández, C., Mieres, A., Niño, Z., & Pérez, S. (2007). SCIELO. Obtenido de Efecto de la Refinación Física Sobre el Aceite de la Almendra del Corozo.
- IDEAM. (s.f.). *Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales*. Recuperado el 10 de Marzo de 2017, obtenido de METANOL: <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia19.pdf>

- INEN. (1988). *Aceite comestible de palma africana. Requisitos*. Quito.
- INEN. (2009). *Biodiesel. Requisitos*. Quito.
- INSHT. (2000). *Ficha técnica NSPN 0057. Metanol*.
- Islam, A., Taufiq-Yap, Y., Ravindra, P., Teo, S., Sivasangar, S., & Chan, E.-S. (2015). Biodiesel synthesis over millimetric gamma-Al₂O₃/KI catalyst. *Energy*, 1-9.
- Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., & Fité, C. (2004). *Cinetica de las Reacciones Químicas*. Barcelona, España : Ediciones de la Universidad de Barcelona.
- Jindapon, W., Kuchonthara, P., & Ngamcharussrivichai, C. (2016). Biodiesel production over Ca, Zn, and Al mixed compounds in fixed-bed reactor: Effects of premixing catalyst extrudates with methanol, oil, and fatty acid methyl esters. *Fuel Processing Technology*, 67-75.
- Li, H., Niu, S., Lu, C., & Li, J. (2016). Calcium oxide functionalized with strontium as heterogeneous transesterification catalyst for biodiesel production. *Fuel*, 63-71.
- Lu, H., Yu, X., Yang, S., Yang, H., & Tu, S.-T. (2015). MgO–Li₂O catalysts templated by a PDMS–PEO comb-like copolymer for transesterification of vegetable oil to biodiesel. *Fuel*.
- Morrison, R., & Boyd, R. (1998). *Química Orgánica*. New York.
- Mott, R. (2006). *Mecánica de fluidos*. México, D.F.: Pearson Educación.
- Parra, V. (2016). *Estudio de la factibilidad del procesamiento de aceite vegetal reciclado, en la generación de biodiesel como una fuente de energía renovable, mediante la implementación de un prototipo de un micro reactor de refinación de biodiesel*. Latacunga: Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE.

- Patajalo, L., & Soria, E. (2013). *Implementación de un reactor automatizado para la producción de biodiesel a nivel semi industrial para motores diesel*. Latacunga: Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE.
- PROECUADOR. (2013). *Instituto de Promoción de Exportaciones e Inversiones*. Recuperado el 10 de Marzo de 2017, obtenido de Biocombustibles: <http://www.proecuador.gob.ec/wp-content/uploads/2015/06/Perfiles-de-Inversiones-Promocion-de-Inversiones/Perfiles-de-Inversion/Biocombustibles.pdf>
- PROECUADOR. (2014). *Análisis sectorial: aceite de palma y elaborados 2014*. Recuperado el 9 de Marzo de 2017, obtenido de Análisis sectorial: aceite de palma y elaborados 2014: http://www.proecuador.gob.ec/wp-content/uploads/2015/05/PROEC_AS2016_ACEITEPALMA.pdf
- Roschat, W., Siritanon, T., Yoosuk, B., & Promarak, V. (2016). Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO₂ as a low-cost basic heterogeneous catalyst. *Energy Conversion and Management*, 459-467.
- Saba, T., Estephane, J., El Khoury, B., El Khoury, M., Khazma, M., El Zakhem, H., & Aouad, S. (2016). Biodiesel production from refined sunflower vegetable oil over KOH/ZSM5 catalysts. *Renewable Energy*, 301-306.
- Salazar, A. (2014). *Elaboración artesanal de biodiésel en reactor agitado mediante uso de catalizadores spolidos*. Quito: Universidad Central del Ecuador.
- Sánchez Cantú, M., Reyes Cruz, F., Rubio Rosas, E., Pérez Díaz, L., Ramírez, E., & Valente, J. (2014). Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction. *Fuel*.
- Serway, R., & Beichner, R. (2002). *Física para Ciencias e Ingeniería*. México, D.F.: McGraw-Hill.

- Skoog, D., Holler, J., & Nieman, T. (2001). *Principios de análisis instrumental* (Quinta ed.). Madrid: McGraw-Hill.
- Toinga, L. (2016). *Diseño de una planta piloto para la obtención de biodiésel mediante catálisis heterogénea*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- Verziu, M., Florea, M., Simon, S., Simon, V., Filip, P., Parvulescu, V., & Hardacre, C. (2009). Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides—Evidences of the nature of the active site and catalytic performances. *Journal of Catalysis*, 56-66.
- Xie, W., & Li, H. (2006). Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1-9.
- Yan, B., Zhang, Y., Chen, G., Shan, R., Ma, W., & Liu, C. (2016). The utilization of hydroxyapatite-supported CaO-CeO₂ catalyst for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 156-164.
- Yan, J., Li, A., Xu, Y., Ngo, T., Phua, S., & Li, Z. (2012). Efficient production of biodiesel from waste grease: One-pot esterification and transesterification with tandem lipases. *Bioresource Technology*, 332-337.
- Yáñez, P. (2016). *Caracterización y análisis del ciclo de vida del biodiésel producido a partir del cultivo mixto de microalgas durante el tratamiento de aguas negras y grises*. Sangolquí: Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE.

ANEXOS



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita:

KARLA ESTEFANÍA MOYANO QUISHPE

En la ciudad de Latacunga, a los **17 días del mes de julio del 2017.**

Ph.D. Hebert Molero

DIRECTOR DEL PROYECTO

Aprobado por:

Ph.D. Roman Rodríguez

DIRECTOR DE CARRERA

Dr. Freddy Jaramillo

SECRETARIO ACADÉMICO