

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Pachuca

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE PACHUCA

**SIMULACIÓN, DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN
REACTOR TUBULAR PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN DE
ACEITE DE RICINO.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA

ING. SERGIO PAULINO SANTILLÁN ESCAMILLA

DIRECTOR:

DR. CELERINO RESÉNDIZ ROSAS

CO-DIRECTORES:

DR. MARIO EMIGDIO RODRÍGUEZ CASTILLO

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS

139 Páginas

Pachuca de Soto, Hidalgo 12 de septiembre de 2016.



Carretera México-Pachuca Km. 87.5, Col. Venta Prieta, Pachuca,
Hidalgo. C.P. 42080 A. P. 276, Tels. : (01 771) 7113073, 7113596,
7113140, 7115119, 7115538 Fax (01771)7113399
www.itpachuca.edu.mx

Pachuca, Hidalgo, **13/septiembre/2016**

ASUNTO: Autorización de Impresión

OFICIO No. DEPI-175-2016

**C. ING. SERGIO PAULINO SANTILLAN ESCAMILLA
PRESENTE**

El que suscribe, Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación, le comunica que los miembros de la Comisión Revisora designada por el Consejo de Posgrado de la Maestría en Ingeniería Mecánica, se han reunido y después de intercambiar opiniones manifiestan la aprobación de su Tesis:

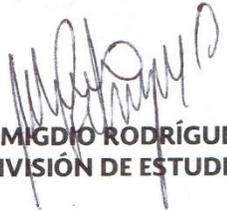
“Simulación, diseño y construcción de un reactor tubular para la transesterificación de aceite de ricino”

en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes; y en consecuencia, se autoriza su impresión.

Sin otro particular por el momento, quedo de Usted.

A T E N T A M E N T E

“EL HOMBRE ALIMENTA EL INGENIO EN CONTACTO CON LA CIENCIA”


**DR. MARIO EMIGDIO RODRÍGUEZ CASTILLO
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
I. T. PACHUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

C.p. Archivo

MERC/LMPP/epr

División de Estudios de Posgrado e Investigación
Maestría en Ingeniería Mecánica
ACTA

Siendo las 13:00 horas del 9 de septiembre de 2016, reunidos en el aula U10, el Consejo de Posgrado en Ingeniería Mecánica manifiesta la APROBACIÓN del trabajo de Tesis titulado: Simulación, diseño y construcción de un reactor tubular para la transesterificación de aceite de ricino, con el siguiente contenido:

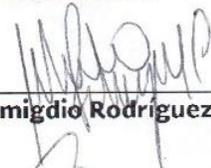
Resumen/Abstract
Nomenclatura
Introducción
Contenido
Índice de cuadros, gráficas y figuras.
Capítulo 1. El aceite de ricino, extracción y procesamiento
Capítulo 2. Diseño del reactor tubular y desarrollo experimental.
Capítulo 3. Simulación de procesos.
Capítulo 4. Simulación de producción de biodiesel a partir de aceite de ricino
Conclusiones y recomendaciones
Bibliografía
Apéndices

Para cubrir el requisito correspondiente a la Tesis para que el Ing. Sergio Paulino Santillan Escamilla obtenga el grado de Maestría en Ingeniería Mecánica, bajo la dirección del Dr. Celerino Reséndiz Rosas, profesor de la Maestría en Ingeniería Mecánica de la División de Estudios de Posgrado e Investigación.

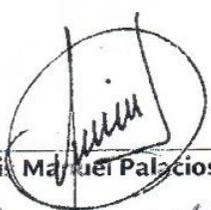
ATENTAMENTE

"EL HOMBRE ALIMENTA EL INGENIO EN CONTACTO CON LA CIENCIA"

EL CONSEJO DE POSGRADO



Dr. Mario Emigdio Rodríguez Castillo



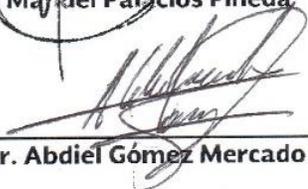
Dr. Luis Manuel Palacios Pineda



Dr. Ignacio Ramírez Vargas



Dr. Celerino Reséndiz Rosas



Dr. Abdiel Gómez Mercado

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá quien me apoyó todo el tiempo.

A mi amada esposa e hijos quienes me apoyaron y alentaron para continuar, cuando parecía que iba a rendir.

A mis maestros quienes nunca desistieron al enseñarme, aun sin importar que muchas veces no ponía atención en clase, a ellos que continuaron depositando su esperanza en mí.

A los sinodales quienes estudiaron mi tesis y la aprobaron.

A todos los que me apoyaron para escribir y concluir esta tesis.

Para ellos es esta dedicatoria de tesis, pues es a ellos a quienes se las debo por su apoyo incondicional.

RESUMEN

El actual proyecto se enfocó en el estudio del efecto de la relación molar metanol a aceite y de la concentración de hidróxido de potasio sobre el rendimiento del proceso de transesterificación, para la obtención de biodiesel a partir de aceite de semillas silvestres recolectadas en el Valle del Mezquital, en el estado de Hidalgo. Se determinó que las semillas de ricino recolectadas contienen 43.26 % de aceite, 21.97 % de proteína, 26.12 % de carbohidratos, entre otros.

Se realizó la extracción del aceite con un proceso que se desarrolló en dos etapas: mediante una extracción mecánica y posteriormente una extracción con solventes en la torta residual de la primera etapa, recuperándose 78.7 g de aceite. El rendimiento global del proceso de extracción fue del 90.96 % respecto al contenido de aceite en la semilla.

Una vez extraído el aceite se determinaron sus propiedades físicas y químicas para evaluar su calidad, obteniéndose los siguientes resultados: densidad 0.961 g/ml, viscosidad dinámica 950 cP, índice de refracción 1.4793, acidez 0.45 mg KOH/g aceite, índice de yodo 87 cg I/ g aceite, índice de saponificación 183 mg KOH/g aceite, insaponificable 0.69 %W, rancidez 1.04 meq y O₂/kg aceite y humedad 0.136 %W.

Para la evaluación del rendimiento del proceso de transesterificación se aplicó un diseño factorial mixto 2 x 3 en el que las variables de operación fueron la concentración de catalizador y relación molar metanol a aceite, respectivamente. Se fijaron además la temperatura, gasto volumétrico en 60 °C y 0.84 L/min, respectivamente.

El metanol es el factor más influyente en la reacción de transesterificación. La evaluación de la calidad de biodiesel como combustible se realizó en referencia a varios parámetros establecidos en la norma INEN 2482:2009.

La simulación se llevó a cabo en el simulador comercial ASPEN PLUS. Las propiedades termodinámicas de los diferentes compuestos se determinaron con el método de contribución de grupos Modelo UNIquac Functional group Activity Coefficient (UNIFAC) y como método de referencia el Modelo Non Random Two Liquids (NRTL).

El objetivo de la simulación es determinar las condiciones óptimas de operación y especificaciones de los diferentes equipos que permitirán obtener un biodiesel que cumpla las especificaciones de calidad establecidas actualmente en normas internacionales, principalmente la pureza dada por la concentración de esteres metílicos. La simulación se realizó considerando que la reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa y la separación de los productos se realiza en una columna de destilación. En la columna de platos se recupera el metanol usado en exceso.

La simulación se dividió en tres etapas: mezclado, reacción y recuperación de metanol. Para lograr el objetivo se realizó un análisis de sensibilidad de los parámetros principales en cada una de estas etapas.

Una vez determinadas las condiciones de operación con las cuales se obtuvo un mayor rendimiento, se procedió al diseño de un reactor tubular de 50.5 L de capacidad, con 25 m de longitud y 0.0508 m de diámetro interior. Para incrementar la capacidad operativa del reactor se

[Índice](#)

implementaron equipos auxiliares con los que es posible incrementar la producción de biodiesel. Así mismo se fabricó el reactor tubular con base a los resultados obtenidos.

Finalmente, como resultado del análisis económico en base a los costos de las materias primas, equipos de producción y servicios industriales se estableció un costo de \$5.42 por litro de biodiesel.

ABSTRACT

The current project focused on the study of the effect of the molar ratio of methanol to oil and concentration of potassium hydroxide on the performance of the transesterification process, for obtaining biodiesel from oil from wild seeds collected in Valle del Mezquital, in Hidalgo State.

It was determined that castor seeds collected contain 43.26% oil, 21.97% protein, 26.12% carbohydrate, among others.

Subsequently oil extraction was performed with a process developed in two stages: first by a mechanical extraction and then a solvent extraction on the residual cake from the first stage. 78.7 g of oil were recovered. The overall performance of the extraction process was 90.96% over the oil content in the seed.

Once the oil was extracted, physical and chemical properties to assess its quality were determined. The following are the results: density 0.961 g / ml, viscosity 950 cP dynamic, refractive index of 1.4793, acidity 0.45 mg KOH / g oil, iodine 87cg I / g oil, saponification value 183 mg KOH / g oil, unsaponifiable 0.69% W, rancidity and 1.04 meq O₂ / kg oil and moisture 0.136% W.

For performance evaluation of the transesterification process a mixed factorial design 2 x 3 was applied in which the operating variables were the catalyst concentration and the molar ratio of methanol to oil respectively. Temperature and volumetric flow were set to 60 ° C and 0.84 L/ min, respectively.

Methanol is the most influential factor in the transesterification reaction. Evaluation on the of quality of biodiesel fuel was made in reference to several parameters established in the INEN 2482: 2009 standard.

The simulation was carried out in the commercial simulation software ASPEN PLUS. The thermodynamic properties of the different compounds were determined with the group contribution method, model UNIQAC Functional group Activity Coefficient (UNIFAC) and as the reference method the Non Random Two Liquids (NRTL) model.

The goal of the simulation is to determine the optimum operating conditions and specifications of the different devices that allow obtaining a biodiesel that meets the quality specifications currently established in international standards, mainly the purity given by the concentration of methyl esters. The simulation was performed considering that the reaction is carried out in a complete mixed reactor and product separation is carried out in a distillation column. In the plate column overused methanol is recovered.

The simulation was divided into three stages: mixing, reaction and methanol recovery. To achieve the goal a sensitivity analysis of key parameters in each of these stages was performed.

Once the operating conditions with which a higher performance was obtained, we proceeded to design a tubular reactor of 50.5 L capacity, with dimensions of 25 meters long and 2 inches of inner diameter.

In order to increase the operational capacity of the reactor, auxiliary equipment with which it is possible to increase the production of biodiesel was implemented. Likewise, the tubular reactor was built based on the obtained results.

Finally, as a result of an economic analysis based on costs of raw materials, production equipment and industrial services, a cost of \$ 5.42 per liter of biodiesel was established.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CONTENIDO	VII
LISTA DE SÍMBOLOS	XII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
1. CAPÍTULO 1 - EL ACEITE DE RICINO, EXTRACCIÓN Y PROCESAMIENTO	1
Introducción.	2
Antecedentes	5
Objetivo general.....	8
Objetivos particulares.	8
1.1. La planta de ricino.	8
1.1.1. Descripción botánica de la planta.....	8
1.1.2. Toxicidad del aceite de ricino.	9
1.1.3. Semilla de ricino.....	10
1.1.4. Propiedades físico - químicas del aceite de ricino.	11
1.1.5. Aplicaciones y usos del aceite de ricino.....	12
1.2. Métodos de extracción de aceite de ricino.	13
1.2.1. Métodos físicos.	13
1.3. Proceso de obtención de biodiesel.	16

1.3.1. Biodiesel.....	16
1.3.2. Materias primas.....	17
1.3.3. Propiedades fisico-quimicas y normativa de biodiesel.....	18
1.4. Ventajas e inconvenientes de la producción de biodiesel.....	19
1.4.1. Ventajas.....	19
1.4.2. Desventajas.....	20
1.5. Factores que afectan la reacción de transesterificación.....	20
1.5.1. Tipo de alcohol en el proceso de transesterificación.....	20
1.5.2. Temperatura de reacción.....	21
1.5.3. Velocidad de agitación.....	21
1.5.4. Tiempo de reacción.....	21
1.5.5. Ácidos grasos libres y contenido de agua.....	21
1.5.6. Concentracion y tipo de catalizador.....	22
1.6. Metodos de transesterificación no convencionales.....	23
1.6.1. Transesterificación con co-solventes.....	23
1.6.2. Transesterificación mediante ultrasonido.....	24
1.6.3. Transesterificación mediante microondas.....	24
1.6.4. Transesterificación en condiciones supercríticas.....	24
2. CAPÍTULO 2 - DISEÑO DEL REACTOR TUBULAR Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25

2.1. Especificaciones para el diseño de un reactor tubular.	26
2.1.1. Especificaciones de diseño.	26
2.1.2. Temperatura de diseño.	26
2.1.3. Materiales.	26
2.1.4. Esfuerzo máximo permitido.	26
2.1.5. Eficiencia de soldadura.	27
2.1.6. Corrosión permisible.	27
2.1.7. Cargas de diseño.	27
2.1.8. Espesor mínimo de pared.	28
2.1.9. Tipos de fondos y tapas.	28
2.2. Experimentación.	29
2.2.1. Extracción y caracterización del aceite de ricino.	31
2.2.2. Determinación del efecto de la relación alcohol/aceite de ricino, y peso de catalizador en el rendimiento del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel.	34
2.2.3. Caracterización del biodiesel obtenido.	37
2.2.4. Diseño del reactor tubular.	38
2.2.5. Evaluación del costo aproximado de la obtención de 1 L de biodiesel.	40
2.3. Resultados y discusión.	40
2.3.1. Extracción y caracterización de la semilla y aceite de ricino.	40

2.3.2. Determinación del rendimiento del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel.	48
2.3.3. Diseño del reactor tubular.	68
2.3.4. Análisis económico del proceso.	74
3. CAPÍTULO 3 - SIMULACIÓN DE PROCESOS	77
3.1. Análisis de procesos industriales.	78
3.2. Valor del análisis y simulación de procesos industriales.	79
3.3. Ventajas del análisis y simulación de procesos industriales.	81
3.4. Ejemplos de aplicaciones practicados industrialmente.	82
3.5. Principios generales del análisis de procesos industriales.	83
3.6. Simuladores comerciales.	85
3.7. Métodos termodinámicos.	86
3.8. Simulador ASPEN PLUS®.	88
4. CAPÍTULO 4 - SIMULACIÓN DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE RICINO.	90
4.1. Descripción del proceso de producción de biodiesel.	91
4.2. Química del proceso.	92
4.3. Cinética del proceso.	94
4.4. Estimación de propiedades termodinámicas.	95
4.5. Lista de equipos.	96

4.6. Datos para la simulación del proceso.....	96
4.7. Alimentación.....	97
4.8. Sección de reacción.....	98
4.9. Recuperación de metanol.....	98
4.10. Resultados de la simulación.....	99
4.11. Corrientes.....	100
4.12. EQUIPOS.....	100
4.12.1. Sección de reacción.....	100
4.13. Flujo de carga al reactor.....	101
4.14. Diseño de un reactor tubular.....	101
4.15. Dimensionamiento del reactor tubular.....	103
4.15.1. Dimensiones del reactor a escala de laboratorio.....	104
4.15.2. Determinación de la presión hidrostática.....	104
4.15.3. Determinación de la presión de vapor del metanol a 60 °C.....	104
4.15.4. Cálculo del espesor mínimo para el reactor.....	105
4.15.5. Determinación de la potencia para la resistencia eléctrica.....	106
4.15.6. Determinación de la potencia de calentamiento para el precalentamiento.....	107
4.15.7. Determinación de la potencia de calentamiento para la reacción.....	107
CONCLUSIONES.....	109
BIBLIOGRAFÍA.....	113

LISTA DE SÍMBOLOS

n_{ex}	<i>Rendimiento total de la extracción.</i>
W_a	<i>Cantidad de aceite que se obtiene</i>
W_s	<i>Cantidad total de aceite que se obtiene en ambas etapas</i>
$n_{biodiesel}$	<i>Eficiencia de obtención aceite</i>
V_{aceite}	<i>Volumen de aceite inicial empleado, ml</i>
$V_{biodiesel}$	<i>Volumen de biodiesel obtenido, ml</i>
C_Q	<i>Costos de materias primas</i>
C_L	<i>Costos de servicios industriales y mano de obra.</i>
T	<i>Espacio tiempo</i>
D	<i>Diámetro interno del tubo</i>
L	<i>Longitud del tubo</i>
V	<i>Volumen</i>
G	<i>Gasto</i>
ρ_m	<i>Densidad de la mezcla</i>
G	<i>Gravedad</i>
h_m	<i>Nivel del liquido del reactor</i>
P_v	<i>Presión de vapor</i>
T	<i>Temperatura</i>
P_D	<i>Presión de Diseño</i>
E	<i>Espesor de pared, mm</i>
P	<i>Presión interna diseño, en N/mm²</i>
J	<i>Eficiencia de la junta</i>
F	<i>Esfuerzo del material, en N/mm²</i>
D_{rx}	<i>Diámetro interno del reactor, en mm</i>
Q_{re}	<i>Calor de la reacción para calentamiento</i>
m_{ac}	<i>Masa del aceite</i>
$C_{p_{ac}}$	<i>Capacidad calorífica del aceite</i>
T_i	<i>Temperatura inicial</i>
T_f	<i>Temperatura final</i>
d_{ac}	<i>densidad del aceite</i>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 - Clasificación taxonómica de la planta de ricino.	9
Tabla 1-2 - Composición porcentual de la semilla de ricino.	11
Tabla 1-3 - Composición de ácidos grasos del aceite de ricino.....	12
Tabla 1-4 - Características físico - químicas del aceite de ricino.	12
Tabla 1-5 - Principales reacciones del aceite de ricino.....	13
Tabla 1-6 - Materias primas para producción de biodiesel ⁽²⁶⁾	18
Tabla 1-7 - Comparación entre normas ASTM D 6751 e INEN 2482.....	19
Tabla 2-1 - Parámetros evaluados en el biodiesel obtenido.	37
Tabla 2-2 - Resultado de la caracterización de la semilla de ricino.	40
Tabla 2-3 - Rendimiento del proceso de extracción hidráulica y por solventes de aceite de ricino.	41
Tabla 2-4 - Resultados de la caracterización química del aceite de ricino extraído por prensado hidráulico y extracción con solventes.....	43
Tabla 2-5 - Resultados de la caracterización físico-química del aceite de ricino extraído y acondicionado.....	45
Tabla 2-6 - Rendimiento del proceso de transesterificación para cada tratamiento realizado. ...	51
Tabla 2-7 - Porcentaje promedio de glicerina total libre y ligada en la fase glicérica obtenida en el proceso de transesterificación catalítica.	58
Tabla 2-8 - Condiciones óptimas para maximizar el rendimiento de la reacción.	60
Tabla 2-9 - Parámetros considerados para el proceso de transesterificación catalítica a partir de 250 ml de aceite de ricino para la obtención de biodiesel.	63
Tabla 2-10 - Resultados de la caracterización del biodiesel obtenido.....	63

Tabla 2-11 - Dimensiones de los equipos para el proceso de transesterificación.	70
Tabla 2-12 - Valores de diseño para los equipos del proceso de transesterificación.	70
Tabla 2-13 - Dimensionamiento del sistema de agitación para el tanque de metóxido para una velocidad de rotación de 200 rpm.....	72
Tabla 2-14 - Especificaciones de la resistencia eléctrica para el reactor y tanque de biodiesel..	74
Tabla 2-15 - Datos Generales de la producción de biodiesel de ricino en un año, jornada de 8hrs al día.	74
Tabla 2-16 - Costos de producción.....	75
Tabla 2-17 - Requerimiento de materias primas y servicios industriales.....	76
Tabla 3-1 - Aplicación de ecuaciones de estado y modelos de coeficientes de actividad.....	87
Tabla 3-2 - Modelos de ecuaciones de estado y modelos de coeficientes de actividad.	87
Tabla 4-1 - Energías de activación y constantes de velocidad de reacción de aceite de ricino a 60 °C.....	94
Tabla 4-2 - Lista de equipos.	96
Tabla 4-3 - Datos de alimentación.....	97
Tabla 4-4 - Datos especificados para los reactores.....	98
Tabla 4-5 - Datos especificados para B-1.....	99
Tabla 4-6 - Flujos máxicos de las corrientes de proceso.	100
Tabla 4-7 - Resultados de R-1.	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Planta de ricino.	8
Figura 1.2 - Semillas de ricino utilizadas en la experimentación [Santillan, 2015]	10
Figura 1.3 - Estructura molecular del ácido ricinoleico.	11
Figura 1.4 - Descripción y funcionamiento de extractor Soxhlet.....	14
Figura 2.1 - Tapa plana ⁽⁴¹⁾	29
Figura 2.2 - Cabezal Torisférico ⁽⁴¹⁾	29
Figura 2.3 - Cabeza tipo semielíptico ⁽⁴¹⁾	29
Figura 2.4 - Tapa semiesférica ⁽⁴¹⁾	29
Figura 2.5 - Diagrama de procesos para el acondicionamiento del aceite.....	33
Figura 2.6 - Parámetros físico-químicos para la caracterización del aceite de ricino.	34
Figura 2.7 - Variables experimentales para la evaluación del rendimiento de la reacción de transesterificación.....	35
Figura 2.8 - Algoritmo del procedimiento general para el diseño de reactores.....	39
Figura 2.9 - Aceite de ricino extraído mediante el proceso de prensado hidráulico.	42
Figura 2.10 - Muestra de aceite de ricino obtenida luego de la etapa de acondicionamiento.	44
Figura 2.11 - Productos obtenidos para los tratamientos T1 y T2.....	50
Figura 2.12 - Productos obtenidos para los tratamientos T3 y T4.....	50
Figura 2.13 - Productos obtenidos para los tratamientos T5 y T6.....	51
Figura 2.14 - Diagrama de Pareto para efectos estandarizados de las variables experimentales sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación del aceite de ricino.....	52

Figura 2.15 - Efecto de las variables sobre el rendimiento del proceso de transesterificación del aceite de ricino.	54
Figura 2.16 - Interacción entre la relación molar metanol respecto a aceite de ricino y la cantidad de catalizador.	54
Figura 2.17 - Interacción entre la cantidad de catalizador y la relación molar de metanol respecto a aceite de ricino.	55
Figura 2.18 - Gráfico de medias del rendimiento respecto a la cantidad de catalizador.	56
Figura 2.19 - Gráfico de medias del rendimiento respecto a la relación molar metanol aceite de ricino.	58
Figura 2.20 - Superficie de respuesta del efecto de la cantidad de metanol y catalizador en el rendimiento de la reacción de transesterificación.	60
Figura 2.21 - Comparación del espectro de absorción infrarroja del biodiesel de ricino del tratamiento T6 con el estándar.	61
Figura 2.22 - Muestra de biodiesel purificada.	62
Figura 4.1 - Descripción del diagrama de flujo de proceso.	91
Figura 4.2 - Sección de mezclado.	97
Figura 4.3 - Sección de reacción.	98
Figura 4.4 - Sección de recuperación de metanol.	99
Figura 4.5 - Reactor tubular.	108
Figura 4.6 - Tanque de Metóxido.	108

CAPÍTULO 1 - EL ACEITE DE RICINO, EXTRACCIÓN Y PROCESAMIENTO

[Índice](#)

Introducción.

Los combustibles fósiles constituyen la mayor fuente energética en la actualidad, pero la demanda energética se incrementa mientras que las reservas son cada vez más escasas o difíciles de acceder, por medios convencionales. Esto implica un costo más alto en el proceso de extracción y consecuentemente en los precios de los combustibles. Como una alternativa frente a este problema surge la investigación en el campo de los denominados biocombustibles, que pueden resultar una opción viable, primero como alternativa para reducir emisiones de CO₂ generadas por combustibles fósiles, y segundo por ser una fuente de energía renovable⁽¹⁾.

El biocombustible es un tipo de combustible que consiste de una mezcla de sustancias orgánicas, conformadas a partir de átomos de hidrógeno y de carbono, y que principalmente es utilizado en aquellos motores conocidos como de combustión interna⁽²⁾.

Los principales biocombustibles producidos a escala industrial son el bioetanol y biodiesel; estos se producen mediante procesos de fermentación, transesterificación, y digestión anaerobia. Una de las ventajas en la producción de biocombustibles es su facilidad de procesamiento, sin embargo la materia prima empleada puede competir con el mercado alimentario⁽²⁾.

Actualmente el bioetanol es el biocombustible de mayor producción a nivel mundial. Se elabora a partir de la fermentación de azúcares de varios alimentos como maíz, trigo, caña entre otros, y cuya mezcla con gasolina resulta en un combustible con un alto poder calórico y con menor cantidad de emisiones contaminantes⁽³⁾.

[Índice](#)

El biodiesel tiene un futuro prometedor en el campo de los biocombustibles y puede ser una importante alternativa como combustible, incluso más importante que el bioetanol debido a la variedad de fuentes de materias primas a partir de las cuales se le puede fabricar, muchas de las cuales no son comestibles para el ser humano. La producción mundial de biodiesel aumentó de 2 millones de galones en 1991 a 5670 millones de galones en el 2012 ^(4,5).

El biodiesel se produce cuando una grasa animal o aceite vegetal reacciona con un alcohol de cadena corta. Esta reacción se cataliza en medio básico, ácido o heterogéneo y se obtiene el éster etílico o metílico dependiendo del tipo de alcohol usado, y glicerina ⁽⁶⁾.

La planta de ricino se cultiva a nivel mundial debido a que es utilizada como materia prima en la manufactura de lubricantes, jabones, cosméticos y productos farmacéuticos. La semilla de ricino contiene aproximadamente 50% de aceite ⁽⁷⁾.

En el presente estudio se pretende determinar la factibilidad de obtener biodiesel a partir del aceite extraído de la semilla de ricino, planta cuyo potencial como materia prima para biocombustibles es poco conocida a pesar de que constituye la base para elaboración de diversos productos.

Uno de los inconvenientes para la obtención de biodiesel es el método que se emplee para la extracción del mismo. En este estudio se combinan dos métodos: la extracción por prensado hidráulico para luego obtener restos de aceite mediante extracción con solventes; se determina posteriormente el rendimiento en la recuperación de aceite. Una vez que el aceite se extrajo y recuperó, se estableció una metodología para la obtención del biocombustible a través de la cual se determina las condiciones con las que se obtiene mayor cantidad de biodiesel.

El trabajo se complementa con el diseño de un reactor tipo tubular que opera con las mejores condiciones determinadas a través de la metodología aplicada. El diseño implica tanto el dimensionamiento, así como el material de construcción, el sistema de agitación y la implementación de equipos que mejoren la producción de biodiesel.

La simulación se llevó a cabo en el simulador comercial ASPEN PLUS. Las propiedades termodinámicas de los diferentes compuestos se determinaron con el método de contribución de grupos de UNIFAC (Universal Functional Activity Group) y como método de referencia se usó el método NRTL (Non Random Two Liquids)⁽⁸⁰⁾.

El objetivo de la simulación fue determinar las condiciones óptimas de operación y especificaciones de los diferentes equipos que permitieran obtener un biodiesel que cumpliera las especificaciones de calidad establecidas actualmente en las normas internacionales ASTM D 6751 e INEN 2482, principalmente sobre la pureza dada por la concentración de esteres metílicos. La simulación se realizó considerando que la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular.

Esta propuesta tuvo como objetivo construir un reactor discontinuo para la obtención de biodiesel a partir del aceite de ricino a escala de planta piloto. Además, el reactor construido a bajo costo, puede ser empleado para fines didácticos, con lo que se favorecería la política de conservación y ahorro al sustituir equipos costosos en la ejecución de prácticas, reduciéndose así tanto los costos de instalación como de mantenimiento.

Finalmente se determina el costo del biodiesel a través del análisis económico que tendría la implementación del reactor y en función de las materias primas.

Antecedentes

La producción de biodiesel se ajusta dentro de los lineamientos de reducción de gases de tipo efecto invernadero (GEI), establecidos en el Protocolo de Kyoto y aplica como Mecanismos de Desarrollo Limpio (MDL) ^(42, 43) . Se ajusta también en la reducción de dioxinas y sus derivados y furanos (DLCs/Fs), y orgánicos persistentes volátiles (OPV), los cuales son originados por la combustión del diésel derivado del petróleo ⁽⁴⁴⁾ .

Los aceites vegetales se usan como combustibles desde hace más de 100 años, cuando Rudolph Diésel desarrolló la primera máquina diésel que fue corrida con aceite vegetal en 1911 ⁽⁴⁵⁾ .

En 1912 Rudolph Diésel ⁽⁴⁶⁾ probó aceite de cacahuate en su motor de encendido por compresión y comentó: “El uso de aceites vegetales para combustibles de motor puede verse insignificante hoy, pero los aceites, pueden en el transcurso del tiempo ser tan importantes como el petróleo y el alquitrán de hulla, productos del tiempo presente”.

El biodiesel es un combustible alternativo para el diésel del petróleo. Es producido principalmente por una reacción llamada transesterificación, llevada a cabo entre un aceite y un alcohol en presencia de un catalizador, para obtener los mono-alquil ésteres y glicerol, que luego se separan y se purifican.

La transesterificación fue conocida a principios de 1846 cuando Rochieder ⁽⁴⁶⁾ describió la preparación de glicol por etanólisis de aceite de ricino.

Bagby y Schwab ⁽⁴⁷⁾ descompusieron térmicamente aceite de soya y de girasol, usando aire y nitrógeno. Ali y Hanna ⁽⁴⁷⁾, estudiaron el efecto de mezclar etanol para reducir la viscosidad de los metil ésteres (biodiesel) de cebo de res.

Muchas unidades de plantas de refinación de aceites comestibles han sido transformadas para la producción de biodiesel ⁽⁴⁸⁾. Sin embargo, los costos de producción son todavía bastante altos debido a las dificultades en el suministro y el gran contenido de ácidos grasos libres (AGL o FFA por sus siglas en inglés Free Fatty Acids). Además, los subproductos que se obtienen durante la producción del biodiesel necesitan tratamiento adicional.

Por ello resulta importante realizar estudios técnico-económicos para tratar de optimizar los costos de producción del biodiesel. Es aquí donde la simulación juega un papel muy importante.

Diversos procesos continuos de producción de biodiesel han sido evaluados económicamente en varias investigaciones. Por ejemplo Zhang et. al ⁽⁴⁹⁾ presentan la evaluación de cuatro procesos continuos a partir de aceite de canola, tanto virgen como de desecho, empleando el simulador HYSYS™. Haas ⁽⁵⁰⁾ realizó la evaluación económica de una planta que emplea aceite vegetal crudo como materia prima. La planta fue diseñada empleando el simulador HYSYS™ describiendo en detalle el proceso. En dicha investigación se obtuvo un costo de producción de biodiesel de US \$2.0/gal. También se encontró que el costo de las materias primas constituye el factor de mayor porcentaje en el costo global de producción, con un 88% del mismo. El trabajo incluye, además, un análisis de sensibilidad que muestra el impacto de los precios del aceite y glicerina, sobre el costo de producción del biodiesel.

El presente trabajo abarca la simulación de una planta piloto para la producción de biodiesel a partir de aceite ricino, empleando el simulador de procesos ASPEN PLUS. Los resultados de la simulación permiten conocer los efectos de las modificaciones de las variables, así como las condiciones de operación que permitan la obtención de un producto que cumpla con las especificaciones internacionales ASTM D 6751 e INEN 2482.

Objetivo general.

Simular, diseñar y construir un reactor tubular para la transesterificación de aceite de ricino para la generación de biodiesel.

Objetivos particulares.

Realizar la simulación mediante ASPEN PLUS.

A partir de la simulación con ASPEN PLUS diseñar un reactor tubular.

Construir el reactor tubular.

1.1. La planta de ricino.

La planta de ricino también conocida como castor, higuera infernal o palma Cristi, es un arbusto generalmente pequeño que se desarrolla en climas cálidos, a nivel del mar y hasta los 3000 m. Se la encuentra en quebradas, a orillas de caminos y sembradas en cultivos; es originaria de África.

1.1.1. Descripción botánica de la planta.



Figura 1.1 - Planta de ricino.

El ricino (Figura 1.1) es un arbusto perenne, de ciclo corto que puede crecer hasta los 4 m de altura. Tiene hojas grandes en forma estrellada con 5 a 11 lóbulos dentados, de color rojo oscuro a verde. El fruto, semillas con manchas cafés o grises, se encuentra en una cápsula espinosa que se abre al madurar ⁽⁸⁾.

Recalde y Durán (2009)⁽⁹⁾ realizan la clasificación taxonómica de la planta de ricino mostrada en la Tabla 1.1.

Tabla 1-1 - Clasificación taxonómica de la planta de ricino.

Reino	Plantae
División	Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida
Orden	Euphorbiales
Familia	Euphorbiaceae
Genero	Ricinus L
Especie	Ricinus communis L

1.1.2. Toxicidad del aceite de ricino.

El aceite de ricino no es apto para consumo humano ni animal debido a su naturaleza tóxica y alto contenido de ricina. Todas las partes de la planta de ricino son tóxicas; la ricina, su principal toxina se encuentra en una mayor concentración en la semilla, es soluble en agua, termolábil y estable en un amplio rango de pH ⁽⁸⁾.

La ricina es una proteína altamente tóxica que daña los ribosomas e impide la síntesis de proteínas, lo que conlleva a la muerte celular. Los efectos en humanos varían dependiendo de la dosis y pueden ser: náuseas, vómito, cansancio general, dolor de cabeza y convulsiones; se ha estimado que la dosis letal es 1-20 mg ricina/kg de masa corporal ⁽¹⁰⁾.

Para inactivar la ricina en semillas se probaron diferentes tratamientos como: prensado en caliente y frío, calentamiento de las semillas con agua a ebullición, tratamiento con varias soluciones y extracción junto con proteínas. Los resultados mostraron que el mejor tratamiento para neutralización la toxina de la semilla fue el prensado en caliente, debido a que la torta obtenida no contenía ricina. Este método se puede utilizar para extraer el aceite y simultáneamente neutralizar la toxina⁽¹¹⁾.

1.1.3. Semilla de ricino.

Las semillas son de forma elipsoidal de 0.5 a 1.5 cm, de color café con manchas grises o negras dependiendo de la variedad. Tiene una cubierta dura llamada albumen, que es aceitoso y blando. En la Figura 1.2 se observa una muestra de semillas recolectadas con sus componentes descritos en la Tabla 1-2.



Figura 1.2 - Semillas de ricino utilizadas en la experimentación [Santillan, 2015]

Tabla 1-2 - Composición porcentual de la semilla de ricino.

COMPONENTES	COMPOSICIÓN %
Humedad	7.33
Proteína cruda	20.78
Fibra cruda	4.98
Grasa cruda	51.20
Cenizas totales	7.75
Materia soluble	7.96

1.1.4. Propiedades físico - químicas del aceite de ricino.

El aceite de ricino es una mezcla de triglicéridos cuyo mayor componente es el ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenoico) que se encuentra en un 80 a 90% del total de ácidos grasos; se caracteriza por su alta viscosidad y polaridad debido a la presencia de un grupo hidroxilo. La estructura molecular de este ácido se indica en la Figura 1.3⁽¹³⁾.

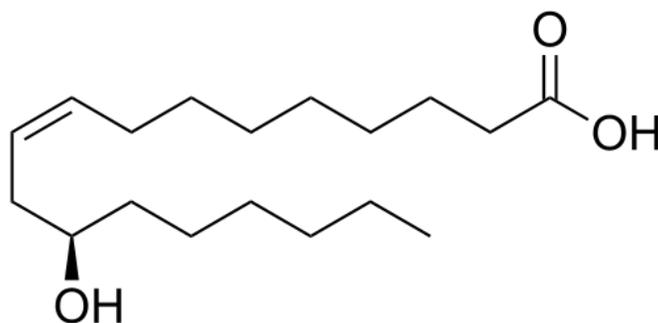


Figura 1.3 - Estructura molecular del ácido ricinoleico.

En la Tabla 1-3 se aprecian los principales ácidos grasos que forman parte de la composición del aceite de ricino⁽¹⁴⁾.

Las propiedades físico-químicas del aceite dependen del tipo de semilla y del método usado para su extracción, pero en general las propiedades físico-químicas del aceite de ricino se encuentran entre los valores que se presentan en la Tabla 1-4⁽¹⁴⁾.

Tabla 1-3 - Composición de ácidos grasos del aceite de ricino.

ÁCIDO GRASO	PORCENTAJE (%W)
Ricinoleico	89.5
Palmitico	1.0
Oleico	3.0
Linoleico	4.2
Linolenico	0.3
Estearico	1.0
Araquidico	0.3
Dihidroxilestearico	0.7

Tabla 1-4 - Características físico - químicas del aceite de ricino.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad relativa a 25 °C	0.952-0.965
Viscosidad, a 25 °C, cSt	6.3-8.9
Índice de acidez, mg KOH/g	2
Índice de yodo, mgI/g	82-90
Índice de saponificación, mgKOH/g aceite	176-187
Material insaponificable, %	0.8
Índice de peróxido, meq/kg	5
Índice de refracción a 25 °C	1.47

1.1.5. Aplicaciones y usos del aceite de ricino

El aceite de ricino por su estructura molecular presenta tres grupos funcionales: el grupo carboxilo necesario para reacciones de esterificación, un sitio de insaturación para reacciones de hidrogenación y el grupo hidroxilo muy reactivo. En la Tabla 1-5 se muestran algunas reacciones que pueden producirse y los productos obtenidos ⁽¹⁵⁾.

El aceite de ricino además de ser conocido como laxante y por su estructura molecular, presenta gran versatilidad como materia prima para industrias de pinturas, revestimientos, lubricantes. [Índice](#)

También es usado principalmente para síntesis de Nylon-11, poliuretanos, adhesivos y recubrimientos, lubricantes, textiles antiestáticos, lápiz de labios, antitranspirantes, cosméticos hidrofóbicos, surfactantes y dispersantes, espumas aislantes ⁽¹⁶⁾.

Tabla 1-5 - Principales reacciones del aceite de ricino.

GRUPO FUNCIONAL	TIPO DE REACCIÓN	REACTIVOS	TIPO DE PRODUCTOS
Ester	Hidrólisis	Ácidos, enzimas	Ácidos grasos, glicerol
	Esterificación	Alcoholes primarios	Esteres
	Alcohólisis	Glicerol, glicoles	Mono y diglicéridos
	Saponificación	Bases, sales metálicas	Jabones Solubles
Doble enlace	Oxidación, polimeración	Oxígeno	Aceites poliméricos
	Sulfonación	H ₂ SO ₄	Aceites sulfonados
Hidroxilo	Hidrólisis	Catalizador, calor	Aceite de ricino deshidratado, ácido octadecadienoico
	Fusión cáustica	NaOH	Ácido cebacico, alcohol caprilico
	Esterificación	Ácidos acético, fosfórico, maleico, ftálico, anhidos	Alquil, y aril esterres, fosfato esterres.

1.2. Métodos de extracción de aceite de ricino.

1.2.1. Métodos físicos.

1.2.1.1. Prensado.

La primera prensa hidráulica usada para extraer aceite se remonta a 1795, y hasta hoy es el método más utilizado. Consiste en la compresión de la semilla entre dos planchas o émbolos, uno fijo y otro móvil. La presión empleada y el tiempo de prensado dependen del tipo de semilla con que se trabaje.

Con este método se puede extraer aproximadamente del 60 a 65% del contenido total de aceite ⁽¹⁷⁾. [Índice](#)

1.2.1.2. Extrusión.

En el proceso de extrusión las semillas circulan por un tornillo horizontal sinfín cuyo diámetro aumenta para presionar y comprimir las semillas. De esta manera se extrae su aceite que se recoge en un canal, mientras que la pulpa sale por un extremo del tornillo. Con este método es posible extraer del 68 al 80% del contenido de aceite; es además un método de extracción continua, a diferencia del prensado hidráulico ⁽¹⁸⁾.

1.2.1.3. Extracción con solventes

La extracción por solventes es un método por el cual se puede separar una sustancia deseada contenida en un medio sólido por medio de un líquido en el cual es soluble. La eficiencia del proceso depende del tamaño de partícula del medio sólido, del tipo de solvente, de la temperatura, del tiempo de contacto y agitación con el solvente; este método es rentable a gran escala, con producción de 50 toneladas de biodiesel por día ⁽¹⁷⁾.

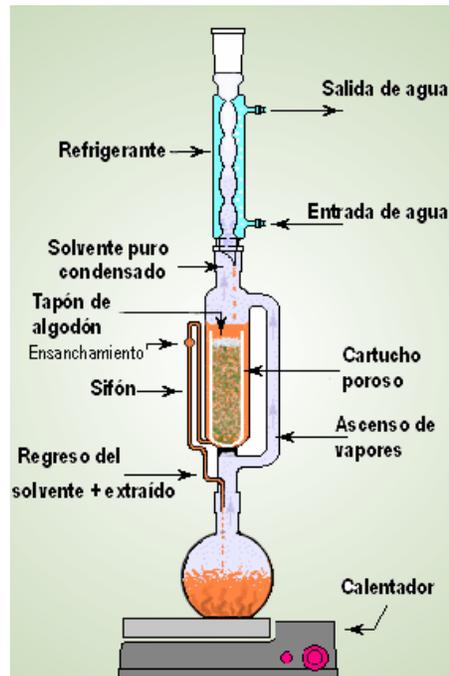


Figura 1.4 - Descripción y funcionamiento de extractor Soxhlet.

La extracción Soxhlet es el método de este tipo que más se utiliza (Figura 1.4). Este método se empleó originalmente para determinar la grasa de la leche. La muestra se coloca dentro de un cartucho de celulosa o fibra de vidrio en el compartimiento de muestra. En la parte inferior se encuentra un balón con el solvente el cual se evapora gradualmente, condensa y cae sobre la muestra hasta que llena el compartimiento y alcanza el nivel de entrada del sifón. Éste aspira el solvente junto con el aceite disuelto en él y lo regresa al balón. Esta operación se realiza hasta completar la extracción. El solvente usado depende del tipo de semilla, soliendo utilizarse hexano por su bajo costo y toxicidad. El tiempo de operación varía entre 8 y 24 hr, trabajándose a la temperatura de ebullición del solvente. El rendimiento del proceso es del 95 al 99% ⁽¹⁹⁾.

1.2.1.4. Extracción por ultrasonido

Constituye un método barato, no utiliza solventes, es eficiente y reduce el tiempo de extracción. La generación de ondas sonoras que se propagan por un medio líquido producen ciclos de alta y baja presión. Durante este ciclo se crean burbujas que cuando alcanzan un determinado tamaño colapsan durante los ciclos de alta presión; este fenómeno se denomina cavitación⁽²¹⁾. La cavitación aumenta la permeabilidad de los tejidos de la semilla y como resultado se tienen microfracturas y disrupción de la pared celular, facilitando la liberación del aceite.

El ultrasonido puede usarse como pre-tratamiento antes de la extracción enzimática, lo que aumenta el rendimiento del proceso y disminuye el tiempo de extracción ⁽²¹⁾.

1.2.1.5. Extracción enzimática

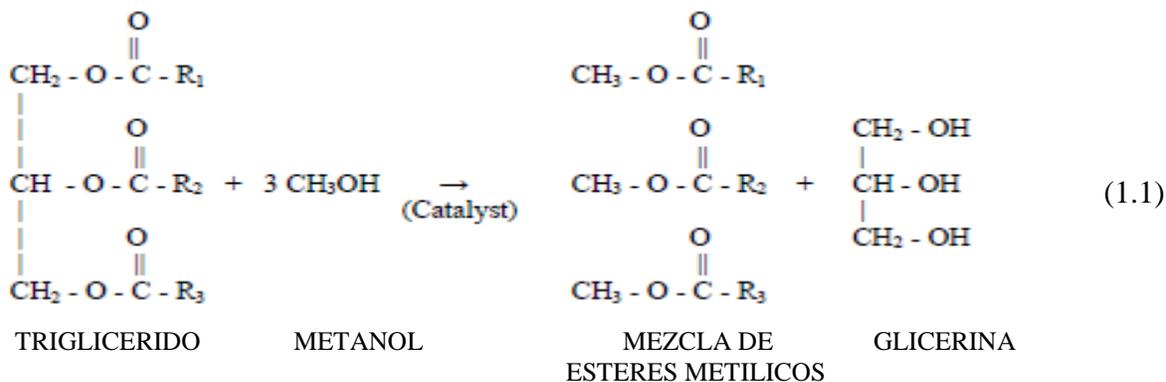
La extracción enzimática es un método amigable con el medio ambiente que no usa solventes, sino enzimas que atacan las paredes celulares debilitándolas y haciéndolas permeables para liberar el aceite. El tipo de enzima depende del tipo de semilla, en particular de la composición de los polisacáridos de su pared celular.

El proceso depende de la temperatura, que no debe sobrepasar el rango de actividad máxima de la enzima entre 20 y 65 °C y pH que debe estar entre 4.5 y 5.5. El tiempo de residencia es de 2 hr y se pueden tener eficiencias de aproximadamente 73% ⁽²²⁾.

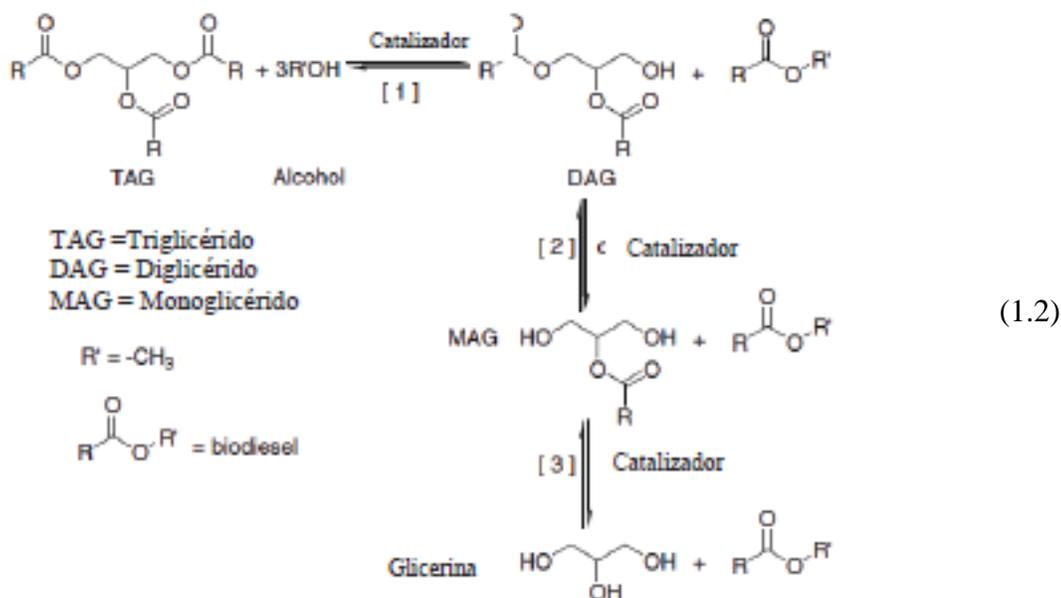
1.3. Proceso de obtención de biodiesel.

1.3.1. Biodiesel.

El biodiesel es un tipo de combustible renovable que se produce mediante reacción catálitica entre un aceite vegetal o animal con un alcohol; como resultado de la reacción se obtiene ésteres metílicos y se separa la glicerina. Este proceso se conoce como transesterificación ⁽²³⁾, tal como se muestra en la ecuación 1.1.



La reacción de transesterificación se inicia cuando el alcohol reacciona con el triglicérido y forma un alquil ester del ácido graso y un diglicérido que nuevamente reacciona con el alcohol y produce otro alquil ester del ácido graso y un monoglicérido que luego de reaccionar nuevamente con el alcohol forma alquil ester del ácido graso que se conoce como biodiesel, y como subproducto glicerina. En general por cada molécula de triglicérido se forman tres de biodiesel y una de glicerina. La reacción de transesterificación es reversible y tanto al inicio como al final de la reacción el sistema es bifásico. Los reactivos y productos son miscibles por lo que separar el biodiesel de la glicerina resulta sencillo ⁽²⁴⁾. La ecuación 1.2 muestra lo mencionado anteriormente.



1.3.2. Materias primas.

Para la producción de biodiesel a escala industrial y a escala piloto existen diversos tipos de materias primas como son aceites vegetales comestibles y no comestibles, grasa y aceites reusados o de desecho que puedan estar formados por ácidos grasos saturados e insaturados. La elección de la materia prima mas adecuada depende de costo de aceite, disponibilidad de la materia prima, [Índice](#)

rendimiento del proceso y de la calidad del biodiesel que puede producirse de acuerdo al tipo de aceite usado. En la Tabla 1-6 se muestran las posibles materias primas que pueden emplearse para la producción de biodiesel ⁽²⁵⁾.

Tabla 1-6 - Materias primas para producción de biodiesel ⁽²⁶⁾.

ACEITES VEGETALES	NO COMESTIBLES	Algodón mexicano, piñón, albaricoque siberiano, cardosanto, saguaro, croton, lila india, chicha, árbol de aceite chino, etc.
	COMESTIBLES	Maní, dátil, mostaza, colza, coco, avellana, arroz, pistacho, soya, semillas de melón, palma africana, girasol, nogal, ajonjolí, etc.
OTRAS FUENTES		Algas, microalgas, aceites vegetales usados, grasas animales, etc.

1.3.3. Propiedades fisico-químicas y normativa de biodiesel.

Desde que se empezó a fabricar biodiesel fue necesario establecer normas y parámetros que garanticen la calidad del mismo y su correcto desempeño en motores. Existen normas internacionales para caracterizar el biodiesel como son ASTM de Estados Unidos, DIN de Alemania, EN de la Organización Europea de estandarización. Sin embargo cada país tiene sus propias normas, muchas de las cuales están basadas en estas normas internacionales pero adaptadas a su realidad.

En la Tabla 1-7 se comparan los parámetros indicados en las normas ASTM D 6751 e INEN 2482⁽²⁷⁾.

Tabla 1-7 - Comparación entre normas ASTM D 6751 e INEN 2482.

NORMA	ASTM D 6751	INEN 2482	
PROPIEDAD	LÍMITES	LÍMITES	UNIDAD
Densidad a 15 °C	--	860-900	kg/m ³
Viscosidad cinemática a 40 °C	1.9-6.0	3.5-5.0	mm ² /s
Punto de inflamación	130 min	120 min	°C
Agua y sedimentos	0.05 max	0.05 max	%V
Contenido de agua	--	500 max	mg/kg
Cenizas sulfatadas	0.02 max	0.02 max	%W
Azufre	15 max	10 max	mg/kg
Corrosión en lámina de cobre	No. 3 max	No. 3 max	--
Número de cetano	47 min	49 min	--
Acidez	0.5 max	0.5 max	mg KOH/g
Índice de yodo	--	120 max	gl/100g
Contenido de esteres	--	96.5 min	%W
Glicerina total	0.24	0.25 max	%W
Contenido de metanol	--	0.2 max	%W
Temperatura de destilacion al 90% de recuperado	360 max	360 max	°C

1.4.Ventajas e inconvenientes de la producción de biodiesel.

1.4.1. Ventajas.

El uso de biodiesel solo o combinado con diesel en distintas proporciones puede disminuir la producción de gases que causan el incremento del efecto invernadero y por tanto minimizan el daño a la capa de ozono y el calentamiento global. Además es un combustible renovable y biodegradable, con un rendimiento similar al diesel común. Contiene además una mínima cantidad de azufre que el diesel común y no se requieren cambios en un motor para ser utilizado ⁽²⁸⁾.

1.4.2. Desventajas.

Los aceites vegetales comestibles son un importante recurso para fabricar biodiesel, pero para generalizar el uso del biodiesel se deben buscar otras materias primas que no compitan con los productos alimenticios.

Como combustibles puede tener desventajas y ocasionar problemas debido a una elevada viscosidad, alto punto de nube, altas concentraciones de compuestos nitrogenados, menos capacidad calórica, desgaste del motor y alto costo⁽²⁹⁾.

1.5. Factores que afectan la reacción de transesterificación.

1.5.1. Tipo de alcohol en el proceso de transesterificación.

En la reacción se puede utilizar cualquier alcohol, pero se prefiere metanol por que no forma emulsiones y también por su bajo costo; incluso puede utilizarse bietanol previamente deshidratado. También se utilizan alcoholes de cadenas largas y ramificadas para producir combustibles con menor punto de congelación.

La relación del aceite al alcohol es de 1 a 3 pero es necesario agregar mayor cantidad de alcohol para dirigir la reacción al lado de los productos dada la naturaleza reversible de la reacción de transesterificación⁽³⁰⁾.

1.5.2. Temperatura de reacción.

La temperatura a la cual ocurre la reacción depende del tipo de alcohol y del aceite empleado. Si se eleva la temperatura se incrementa el rendimiento. La práctica común para este tipo de reacciones es trabajar a temperaturas cercanas a la temperatura de ebullición del alcohol ⁽³¹⁾.

1.5.3. Velocidad de agitación.

El aceite y el metanol son inmiscibles entre sí; la agitación incrementa la mezcla entre ambas fases y la velocidad de reacción. A medida que la reacción avanza y la conversión aumenta disminuye la viscosidad de la mezcla y su velocidad se incrementa, hasta formarse una única fase. Cuando el tiempo de reacción esté por concluir la velocidad de reacción se disminuye gradualmente para facilitar la separación de la glicerina⁽³²⁾.

1.5.4. Tiempo de reacción.

La conversión de la reacción crece con el tiempo. Al inicio la reacción es lenta hasta que el metanol se mezcle por completo con el aceite, y luego de 5 minutos la velocidad se incrementa. El tiempo de la reacción depende del tipo de aceite y puede variar entre 30 minutos y 2 horas como máximo⁽³³⁾.

1.5.5. Ácidos grasos libres y contenido de agua.

Los aceites y grasas crudas siempre contienen ácidos grasos libres junto con agua; durante la reacción estos ácidos consumen el catalizador reduciendo su actividad, formando jabones que dificultan la recuperación de biodiesel y disminuyen el rendimiento del proceso, por lo que es necesario secar y neutralizar el aceite antes de iniciar la reacción ⁽³⁴⁾.

1.5.6. Concentracion y tipo de catalizador.

La concentración del catalizador está limitada por el contenido de agua y ácidos grasos libres que contenga el aceite; dependiendo del tipo de catalizador empleado se tienen los siguientes tipos de catálisis:

1.5.6.1. Catálisis homogenea alcalina.

Para es tipo de catálisis se puede utilizar KOH, NaOH, que deben ser anhidros para evitar la acción del agua y CO₂ por contacto con el aire. También se usan metóxidos como KOCH₃, NaOCH₃ que resultan ser más eficientes que los anteriores. La concentración del catalizador está entre 0.5 y 1% respecto al peso del aceite y el rendimiento de la reacción está entre 94 y 99 % ⁽³⁵⁾.

1.5.6.2. Catálisis homogenea ácida.

Se emplean ácidos fuertes como sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, cuyas concentraciones varían entre 0.5 y 2.25 M, con un 10% de exceso de alcohol. Como ventajas estos catalizadores generan rendimientos mayores que los básicos, producen esterificación y transesterificación simultaneas. En medio ácido la presencia de agua y ácidos grasos libres no afecta el rendimiento de la reacción; pero la velocidad de reacción es más lenta, la temperatura de reacción es superior a los 100°C, necesitan mayor tiempo y son corrosivos ⁽³²⁾.

1.5.6.3. Catálisis enzimática.

Los biocatalizadores o enzimas tienen ventajas que pueden resultar más útiles que los catalizadores químicos como son: mayor selectividad, menos toxicidad, biodegradalidad y condiciones de reacción menos severas, pero la reacción es lenta y el metanol puede inactivar la enzima. También [Índice](#)

el costo aumenta si se utilizan enzimas aisladas y su separación presenta problemas. Las lipasas son el grupo de enzimas hidrolíticas que más se usan. Estas enzimas transesterifican tanto triglicéridos como ácidos grasos libres para producir esteres ⁽³⁶⁾.

1.5.6.4. Catálisis heterogenea

El catalizador en este caso es un compuesto activo o impregnado en la superficie de un soporte poroso. La catálisis heterogena puede ser ácida o básica. La catálisis heterogenea es favorable por que el catalizador puede ser recuperado y reusado. El catalizador se separa fácilmente por filtración, lo que facilita purificar el biodiesel, pero presenta limitaciones con la transferencia de masa dada la naturaleza trifásica de la reacción. Los óxidos alcalinos y alcalinoterreos son los que más se emplean, particularmente el CaO. La actividad catalítica disminuye por la pérdida del catalizador y por la contaminación del mismo⁽³⁴⁾.

1.6. Metodos de transesterificación no convencionales.

1.6.1. Transesterificación con co-solventes.

El sistema alcohol-aceite es insoluble entre sí por lo que la transferencia de masa se dificulta; por ello es interesante introducir otro solvente para aumentar la miscibilidad entre las fases. Se ha empleado dimetil eter, dietil eter, terbutil metil eter y tetrahidrofurano en la transesterificación básica de aceite de girasol y se determinó que se necesita la mínima relación co-solvente a metanol para que el sistema: co-solvente, solvente y aceite sea miscible y llegar a la máxima conversión. El exceso de co-solvente aumenta los costos operativos ⁽³⁷⁾.

1.6.2. Transesterificación mediante ultrasonido.

Las vibraciones ultrasonicas de baja frecuencia pueden formar emulsiones en líquidos inmiscibles y por lo tanto incrementar la velocidad de la reacción, mediante la formación de microburbujas que mejoran el contacto entre los reactivos. Esto crea nuevos sitios activos para la reacción. El rendimiento del proceso está relacionado con la energía aplicada, el tiempo de exposición, el tipo de catálisis y el tipo de alcohol. La radiación ultrasónica muestra ventajas como corto tiempo de reacción, mínima relación molar aceite a metanol, menor consumo de energía, menor cantidad de catalizador y alta conversión ⁽³⁸⁾.

1.6.3. Transesterificación mediante microondas.

Las microondas provocan una rápida generación de calor al interactuar con el sistema reaccionante por lo que se incrementa la velocidad de reacción y facilita la separación y purificación del biodiesel. Este proceso puede llegar a ser conveniente por el alto rendimiento, mínimo gasto energético, mínima relación alcohol a aceite, reducción de subproductos y transferencia de calor más eficiente ⁽³⁸⁾.

1.6.4. Transesterificación en condiciones supercríticas.

Los reaccionantes de transesterificación son inmiscibles pero en condiciones supercríticas como 10 MPa y 300 °C la mezcla se vuelve homogénea, entonces la velocidad de reacción se incrementa y en estas condiciones no se necesita catalizador. La presencia de ácidos grasos libres y agua no disminuyen el rendimiento y el tiempo de reacción es mínimo ⁽³⁴⁾.

CAPÍTULO 2 - DISEÑO DEL REACTOR TUBULAR Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Especificaciones para el diseño de un reactor tubular.

2.1.1. Especificaciones de diseño.

2.1.1.1. Presión de diseño.

Un recipiente debe ser diseñado para soportar la presión máxima a la que será sometido durante su operación. Esta presión debe ser un 10% más que la presión de operación, tomando en cuenta la presión hidrostática y de vapor dentro del recipiente la cual resulta de 1647.8 kPa ⁽³⁹⁾.

2.1.2. Temperatura de diseño.

Al incrementar la temperatura disminuye la resistencia de los metales lo cual varía para cada material. La temperatura de diseño debe ser mayor a la temperatura de operación, por tanto la temperatura de diseño varía de 0-800°C para el acero inoxidable AISI 304, así mismo la temperatura de operación será de 60°C⁽⁴⁰⁾.

2.1.3. Materiales.

El reactor tubular se contruye de acero inoxidable AISI 304, así como el recipiente que lo contiene. La elección del material depende de la compatibilidad con el proceso a utilizarse ⁽⁴⁰⁾.

2.1.4. Esfuerzo máximo permitido.

Para el diseño se escoge el valor máximo del esfuerzo permitido que puede soportar el material de construcción. Además se incluye un factor de seguridad para cubrir los fallos que pudieran

introducir durante la construcción, por la calidad del material o mano de obra, el esfuerzo máximo es de 430 MPa⁽⁴⁰⁾.

2.1.5. Eficiencia de soldadura.

La eficiencia de la soldadura depende del tipo y calidad de la soldadura y varía entre 0 y 1. El factor 1 indica que la junta tiene la misma resistencia que la placa virgen, el método de soldadura fue TIG (Tungsten Inert Gas), con un electrodo recubierto E308(W30810) ^(40, 81).

2.1.6. Corrosión permisible.

Es el valor adicional del espesor de la pared del recipiente que incluye la pérdida por corrosión y erosión. No existen relaciones o reglas para estimar el grado de corrosión en todas las circunstancias y se debe tener en cuenta el material de construcción utilizado en condiciones similares. Por eso cuando se demuestra que la corrosión es mínima, o no existe, no se necesita ningún margen de corrosión, el acero utilizado es AISI 304 ^(40, 81).

2.1.7. Cargas de diseño.

Un equipo debe diseñarse para soportar la deformación y un posible colapso bajo todas las condiciones. Las posibles cargas a las que un recipiente de proceso está expuesto son presión de diseño, peso máximo del recipiente y su contenido en condiciones de operación y prueba hidráulica, carga del viento y sísmicas, tensiones por accesorios internos y externos, cargas por aumento del

contenido, cargas debido a variación de la presión y temperatura, y tensiones por la dilatación de los materiales ⁽⁴⁰⁾.

2.1.8. Espesor mínimo de pared.

Es el espesor para el cual un recipiente es lo suficientemente rígido para soportar su propio peso y las posibles cargas a las que puede estar expuesto. El código ASME Sec. VIII D.1 establece que el espesor mínimo es de 1.5 mm sin incluir el factor por corrosión ⁽⁴⁰⁾.

2.1.9. Tipos de fondos y tapas.

Existen varios tipos de fondos y tapas. Entre los tipos más utilizados se puede mencionar los siguientes:

- a) Tapas y fondos planos: utilizadas para cerrar recipientes sujetos a presión interna o atmosférica. Por su bajo costo se usan para almacenamiento, como indica la Figura 2.1.
- b) Tapas y fondos toriesféricos: soportan presiones manométricas y son las más usadas, por su bajo costo. La Figura 2.2 muestra un esquema de este tipo de tapa.
- c) Tapas y fondos semielípticos: soportan mayores presiones que las anteriores, tiene la forma de una elipse 2:1, son más costosas. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de la misma.
- d) Tapas y fondos semiesféricos: diseñada para altas presiones, tienen alto costo. La Figura 2.4 muestra un esquema de este tipo de tapa.

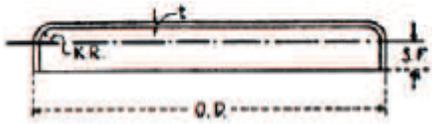


Figura 2.1 - Tapa plana⁽⁴¹⁾.

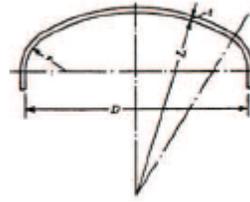


Figura 2.2 - Cabezal Torisférico⁽⁴¹⁾.

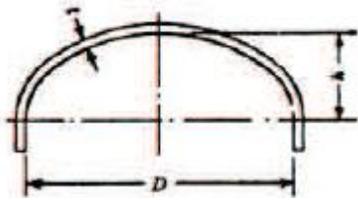


Figura 2.3 - Cabeza tipo semielíptico⁽⁴¹⁾.

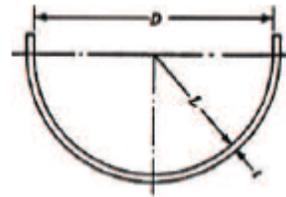


Figura 2.4 - Tapa semiesférica⁽⁴¹⁾.

2.2. Experimentación.

Para la extracción del aceite se partió de semillas de ricino previamente seleccionadas y peladas; la extracción de aceite se realizó mediante dos etapas, la primera mediante prensado hidráulico y la siguiente mediante extracción soxhlet.

En la etapa de extracción mecánica se utilizó una prensa hidráulica con calentamiento, las placas se precalentaron antes de la extracción. De esta etapa se obtuvo una primera parte de aceite que se almacenó y una parte sólida, la pulpa de las semillas.

La pulpa del proceso anterior pasó a la siguiente etapa de extracción Soxhlet donde se utilizó hexano como solvente para extraer el aceite remanente de la pulpa. La temperatura del proceso corresponde a la temperatura de ebullición del solvente utilizado, que para este caso fue hexano; el tiempo de contacto se determinó en base a las referencias bibliográficas consultadas y pruebas preliminares.

La separación del aceite disuelto en hexano se realizó mediante destilación en un rotavapor; el aceite obtenido se adicionó al aceite extraído en la primera etapa y el hexano recuperado se almacenó para posteriores extracciones.

Se estudió el efecto de la cantidad de catalizador y la relación molar aceite a alcohol sobre el rendimiento de la reacción y se establecieron las mejores condiciones de este proceso. Como catalizador se empleó hidróxido de potasio y como alcohol metanol.

Las condiciones del proceso de transesterificación fueron establecidas de acuerdo a las referencias bibliográficas consultadas⁽⁶³⁾.

Una vez transcurrida la reacción de transesterificación los productos se dejaron decantar por 4 hrs, tiempo después del cual se separó la fase glicérica del biodiesel. Para purificar el biodiesel obtenido se realizaron cinco lavados con agua y luego se separó la fase acuosa. Finalmente el biodiesel se secó para eliminar el agua remanente. Se realizó la caracterización del biodiesel con el fin de determinar sus propiedades como combustible mediante los procedimientos descritos por las normas ASTM y con la norma INEN 2482.

Finalmente los resultados obtenidos en el laboratorio se utilizaron para crear un diagrama de flujo del proceso de transesterificación que optimice su rendimiento basado en el proceso desarrollado en el presente trabajo. Luego del diagrama de flujo, se pasó al diseño del reactor tubular de una capacidad de 50.5 L. El diseño del reactor incluye el detalle del equipo, evaluación económica y demás aspectos necesarios para la instalación del mismo.

2.2.1. Extracción y caracterización del aceite de ricino.

2.2.1.1. Caracterización de la semilla.

El fruto de la higuera está formado por una capa externa conocida como falsas espinas y otra interna la cual se rompe para liberar la semilla. Cuando la semilla está madura el fruto se abre y la semilla se suelta naturalmente.

Para obtener la semilla se procedió al descascarado por frotación contra una superficie dura luego de lo cual se retiró la capa externa. Para el caso de las semillas cubiertas con capa interna se secaron a la intemperie por 8 hrs diarias. Por acción del sol las semillas se liberaron naturalmente de la capa interna y se recolectaron. Luego de recolectar las semillas se realizó su caracterización que consiste en determinar humedad, cenizas, lípidos, proteínas, carbohidratos totales y fibra cruda de acuerdo a las normas AOCS 934.01, 923.01, 920.85, 2001.11, FAO Ch. 2, ICC 113, respectivamente.

2.2.1.2. Extracción hidráulica y con solventes.

Para la extracción del aceite se pesó entre 200 g de semillas en una bolsa de lona. La bolsa se colocó entre dos placas metálicas en una bandeja para recolectar el aceite extraído. La prensa se calentó hasta 80 °C luego de lo cual se introdujo la bandeja con las semillas en la prensa, la bandeja permaneció en contacto con las placas de la prensa por 5 minutos para homogenizar su temperatura, luego se aplicó una presión de 9807 kPa durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo se recolectó el aceite y la pulpa pasó a la siguiente etapa. Para la siguiente etapa se siguió la siguiente metodología: Se colocaron 50 g de semillas trituradas dentro de cartuchos de celulosa y se pusieron dentro del equipo de extracción Soxhlet.

Como solvente se utilizó 250 ml de hexano y el equipo se mantuvo a 70 °C durante 6 hrs ⁽⁶¹⁾. Cuando la extracción terminó, solvente y aceite se recuperaron por evaporación en un rotavapor durante 30 minutos a 70 °C. Finalmente el aceite se secó en una estufa a 50 °C para eliminar trazas de solvente⁽⁶²⁾.

Para determinar el rendimiento total de la extracción del aceite de ricino se empleó la ecuación (2.1).

$$n_{ex} = \frac{W_a}{W_s} * 100 \quad (2.1)$$

donde:

n_{ex} = Rendimiento total de la extracción.

W_a = Cantidad de aceite que se obtiene.

W_s = Cantidad total de aceite que se obtiene en ambas etapas.

2.2.1.3. Acondicionamiento y caracterización del aceite.

Antes de realizar la reacción de transesterificación se procedió al acondicionamiento del aceite para eliminar impurezas, ácidos grasos libres, olores desagradables y componentes no deseados. Con esto se consiguió que el aceite sea más resistente al deterioro durante su almacenamiento. El procedimiento se realizó tal como se indica en la Figura 2.5. Mediante este tratamiento se busca eliminar sólidos y materia suspendida, neutralizar ácidos grasos libres y desodorizar el aceite.

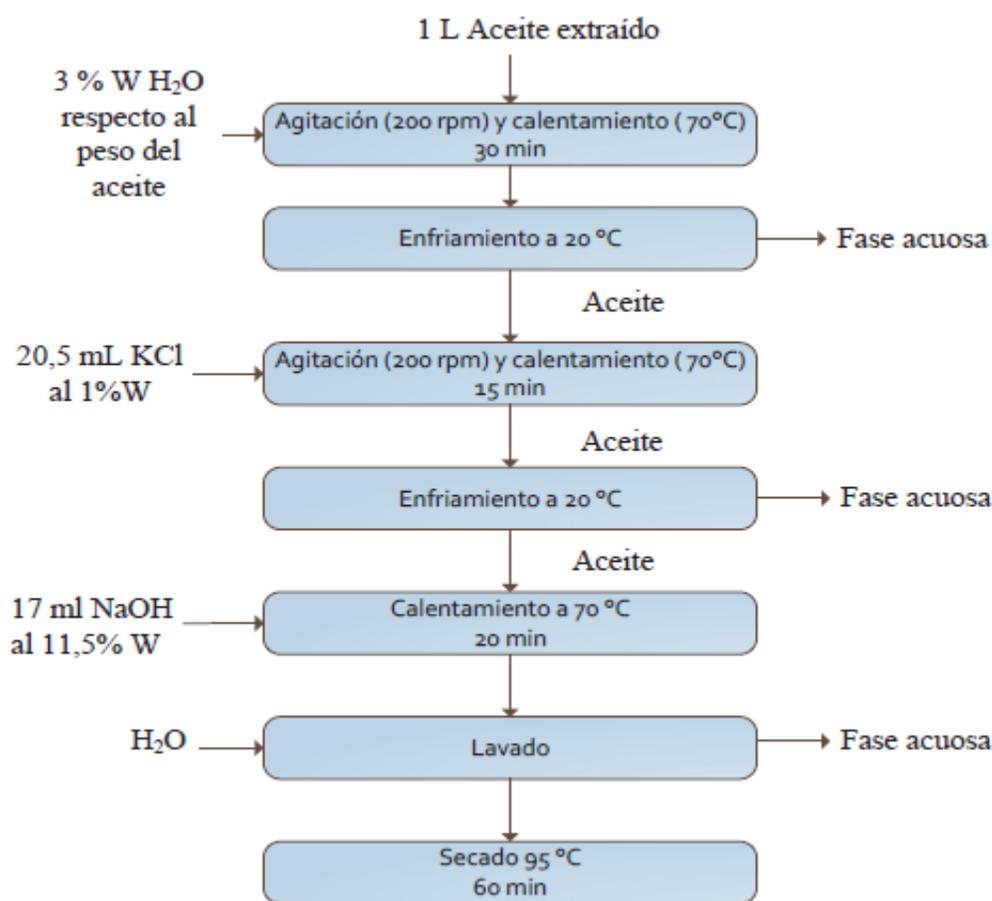


Figura 2.5 - Diagrama de procesos para el acondicionamiento del aceite.

Para caracterizar el aceite extraído se determinaron los parámetros físico-químicos, mostrados en la Figura 2.6.

AOCS 10a-25	•Densidad
INEN 37	•Índice de yodo
INEN 38	•Índice de acidez
INEN 39	•Humedad y materias volátiles
INEN 40	•Índice de saponificación
INEN 41	•Materia insaponificable
INEN 42	•Índice de refracción
INEN 45	•Rancidez
INEN 810	•Viscosidad cinemática

Figura 2.6 - Parámetros físico-químicos para la caracterización del aceite de ricino.

2.2.2. Determinación del efecto de la relación alcohol/aceite de ricino, y peso de catalizador en el rendimiento del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel.

2.2.2.1. Transesterificación catalítica.

El rendimiento de la reacción de transesterificación está influenciado por factores como tipo de alcohol, concentración de catalizador, velocidad de agitación, tiempo, temperatura, presencia de ácidos grasos libres y agua. Para este estudio las variables del proceso consideradas fueron la relación metanol/aceite de ricino y la concentración de catalizador. Se utilizó el aceite de ricino extraído, como alcohol metanol y como catalizador KOH. Se realizaron varias pruebas en las que se varió la cantidad de metanol en 10, 20, 30% y la concentración de KOH en 0.5 y 1% respecto al peso de aceite usado^(63, 64).

Para evaluar el rendimiento de la reacción se realizó un diseño factorial mixto 3 x 2, un total de 6 experimentos y tres réplicas de cada uno. En la Figura 2.7 se muestra la interacción entre los factores y niveles seleccionados ⁽⁶⁵⁾.

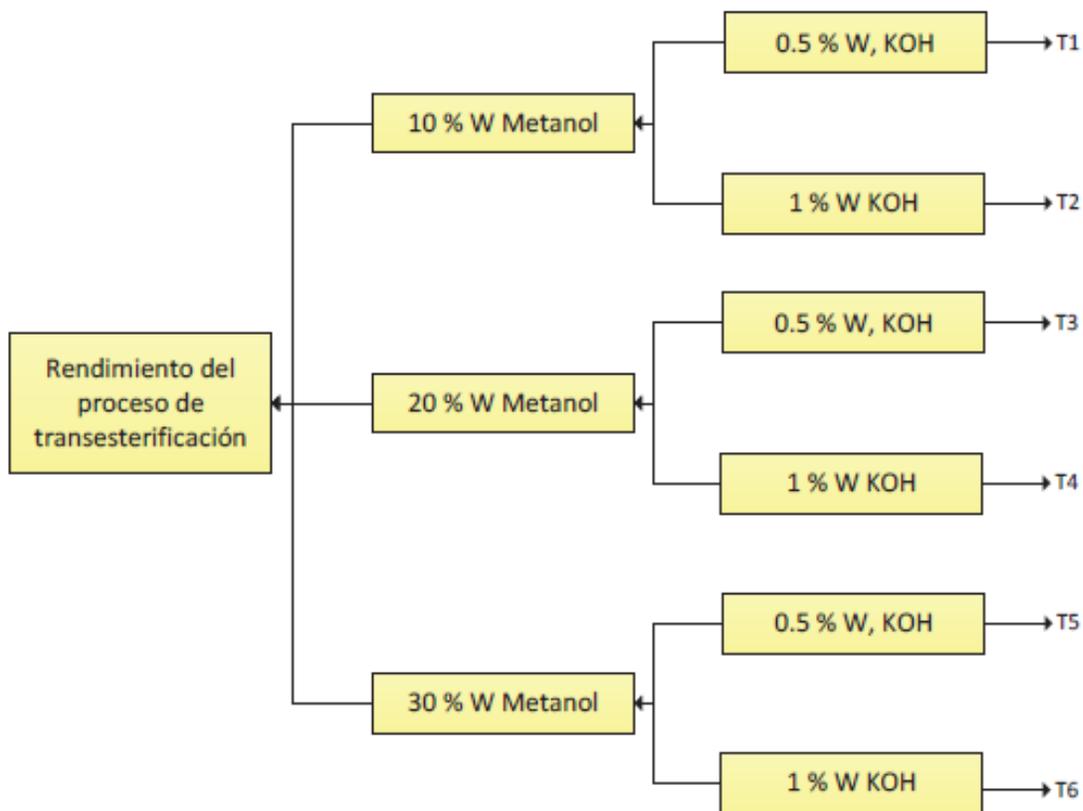


Figura 2.7 - Variables experimentales para la evaluación del rendimiento de la reacción de transesterificación.

Previa a la reacción de transesterificación el catalizador se disolvió en el metanol y el aceite se calentó a 30 °C. La cantidad de catalizador y la de aceite se determinan según el número de tratamiento (T) correspondiente ⁽⁶⁶⁾.

Para iniciar la reacción se colocaron 50 ml de aceite de ricino precalentados en un recipiente provisto de agitación, luego se añadió toda la solución de metóxido obtenida anteriormente. La reacción se efectuó por 2 hrs a una temperatura de 50 °C y con una velocidad de agitación de 200 rpm ^(67, 68).

2.2.2.2. Purificación de biodiesel obtenido.

Una vez concluido el tiempo de reacción la mezcla se trasladó a un recipiente donde reposó por 24 hrs para facilitar la separación de fases. Transcurrido este tiempo se retira la fase glicérica. El metanol que no reaccionó se recuperó por destilación en un rotavapor durante 30 min a 65°C. Posteriormente el biodiesel se lavó con agua destilada a temperatura ambiente por 5 ocasiones hasta que el agua de lavado fue neutra. Finalmente el biodiesel lavado se secó a 95 °C por 1 hr ⁽⁶⁹⁾.

Para determinar el rendimiento del proceso se cuantificó la cantidad de biodiesel obtenido después de secarlo con la cantidad inicial de aceite empleado, mediante la ecuación (2.2).

$$n_{biodiesel} = \frac{V_{aceite}}{V_{biodiesel}} * 100 \quad (2.2)$$

donde:

$n_{biodiesel}$ = Eficiencia de obtención aceite.

V_{aceite} = Volumen de aceite inicial empleado, ml

$V_{biodiesel}$ = Volumen de biodiesel obtenido, ml

Luego de obtener el biodiesel purificado se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja, para determinar la presencia de los ésteres metílicos en un equipo FTIR Perkin Elmer Spectrum, equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (HATR) y un cristal de seleniuro de zinc.

2.2.3. Caracterización del biodiesel obtenido.

Una vez establecidas las condiciones de operación se obtuvieron 2 L de biodiesel para realizar la caracterización y evaluar sus propiedades fisicoquímicas como combustible.

Para la caracterización del biodiesel se consideraron los procedimientos indicados en las normas INEN, ASTM Y AOCS. Las propiedades evaluadas se indican en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1 - Parámetros evaluados en el biodiesel obtenido.

ENSAYO	MÉTODO
Densidad	ASTM D 1298
Punto de inflamación	ASTM D 93
Agua y sedimentos	ASTM D 1796
Contenido de agua	ASTM D 95
Viscosidad cinemática a 40°C	ASTM D 445
Cenizas sulfatadas	ASTM D 874
Contenido de Azufre	ASTM D 1552
Corrosión en lamina de cobre	ASTM D 130
Número de cetano	ASTM D 613
Temperatura de destilación al 90% de recuperado	ASTM D 1160
Índice de yodo	INEN 37
Contenido de glicerina total y ligada	AOCS CA.a 15-46

2.2.3.1. Cuantificación de la fase glicérica.

Una vez separada la fase glicérica, se procedió a cuantificar la cantidad de glicerina total, libre y ligada presente en la fase glicérica, después de 4 horas de sedimentación, una vez que ocurrió la separación total de las fases, acorde al procedimiento enunciado en la norma AOCS Ca 14-56.

2.2.3.2. Purificación del biodiesel.

Luego de que la reacción de transesterificación termina, se procedió a separar las fases formadas mediante decantación por 24 horas, en un embudo de separación de 500 ml hasta que las fases estén completamente separadas y sean fácilmente diferenciables. Luego de este tiempo se separó la fase glicérica que se depositó en la parte inferior del recipiente, y se recolectó el biodiesel formado. El biodiesel que se obtuvo posteriormente se lavó con 500 ml de agua destilada a temperatura ambiente y se agitó vigorosamente, por 5 minutos. Se dejó que se separaran la fase acuosa del biodiesel, y se retiró la fase acuosa. Este paso se repitió hasta que el pH de la fase acuosa sea neutro, generalmente luego de 4 a 5 lavados.

Finalmente el biodiesel separado, se secó en una estufa durante 1 hora a una temperatura de 100 °C, se retiró del horno, se dejó enfriar y se almacenó. Posteriormente este biodiesel se caracterizó con el fin de evaluar sus propiedades como combustible.

2.2.4. Diseño del reactor tubular.

El diseño de un reactor químico se realiza tomando en cuenta las condiciones de conversión y el rendimiento tanto de los productos como de los subproductos. Las condiciones de conversión se basan en datos obtenidos experimentalmente.

Para optimizar el diseño también debe tenerse en cuenta el análisis económico; en la Figura 2.8 se muestra un algoritmo del procedimiento general para el diseño de reactores ⁽⁸²⁾. Este algoritmo se adaptó a las condiciones experimentales del presente trabajo las cuales optimizaron el proceso de

transesterificación e incrementaron el rendimiento del proceso. Se realizó un diseño preliminar del reactor y las condiciones necesarias para el adecuado funcionamiento del mismo.

La etapa o fase experimental es importante por el hecho de que es donde se obtiene la mayor parte de información necesaria para el adecuado diseño y dimensionamiento de un equipo. Aquí también se determinan las condiciones de operación óptimas con las que se logra un mayor rendimiento del proceso. El diseño de un equipo también debe ser económicamente viable, de lo contrario es necesario evaluar y corregir el diseño hasta que además de ser práctico, resulte económico.

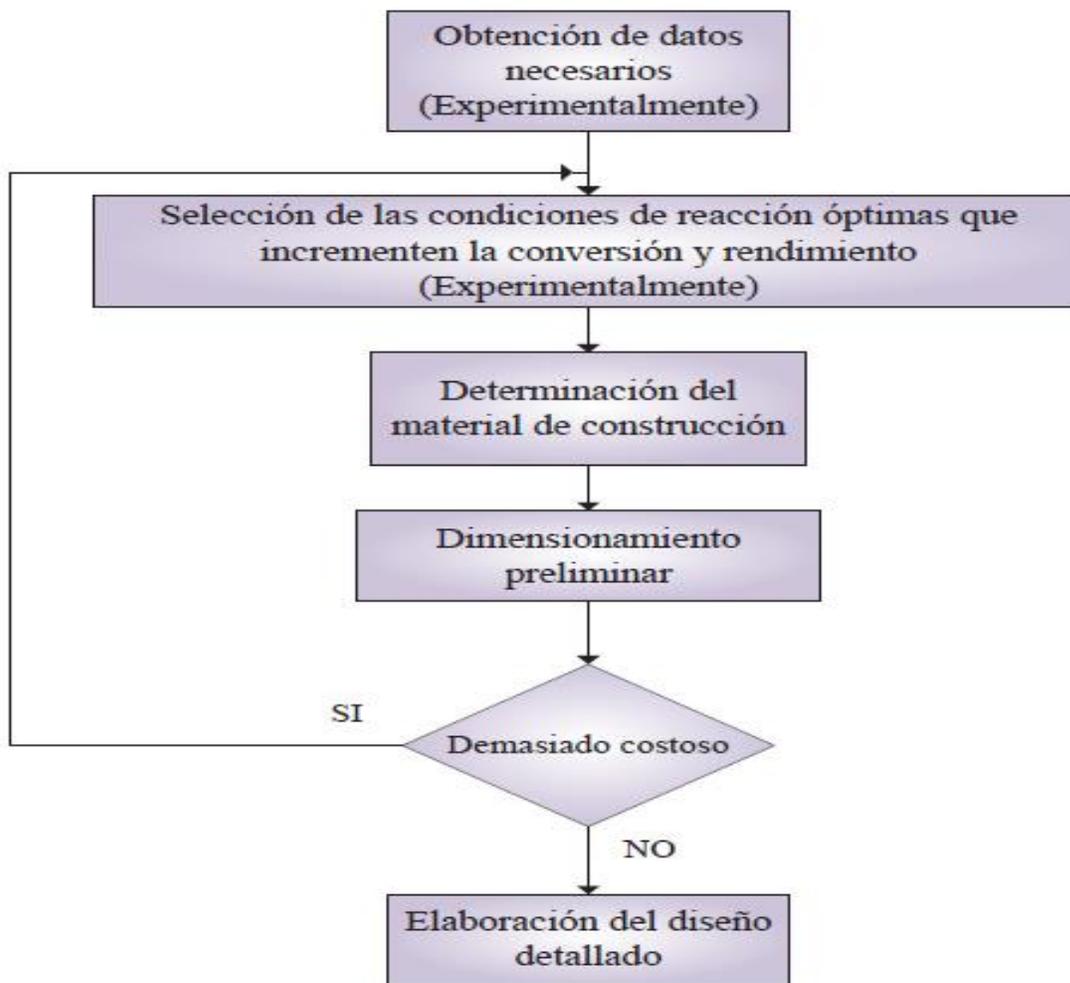


Figura 2.8 - Algoritmo del procedimiento general para el diseño de reactores.

2.2.5. Evaluación del costo aproximado de la obtención de 1 L de biodiesel.

El análisis económico del proceso es de vital importancia para determinar la viabilidad del mismo, y la posibilidad de llevarlo a cabo. Para estimar el costo de la producción de biodiesel a partir de aceite de ricino se determinó el costo tanto de materia prima así como de los reactivos empleados en el proceso de extracción, acondicionamiento y transesterificación, además de los costos operativos involucrados en cada proceso.

La inversión en los equipos se determinó luego de haber establecido las capacidades de los mismos. El principal costo de los reactores está determinado por el costo de construcción de los mismos, debido a que estos equipos son construidos de acuerdo al requerimiento del proceso. Para establecer el costo por inversión de los equipos se determinó con factores correspondientes a su construcción⁽⁷⁰⁾.

2.3. Resultados y discusión.

2.3.1. Extracción y caracterización de la semilla y aceite de ricino.

2.3.1.1. Caracterización de la semilla de ricino.

Los resultados de estos ensayos que se efectuaron en los laboratorio de la ESIQIE y UPFIM, se presentan en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2 - Resultado de la caracterización de la semilla de ricino.

PARÁMETRO	RESULTADO (% W)	MÉTODO
Humedad	5.4	AOCS 934,01
Cenizas	3.25	AOCS 923,03
Contenido de aceite	43.26	AOCS 920,85
Proteína	21.97	AOCS 2001,11
Carbohidratos totales por diferencia	26.12	FAO
Fibra cruda	22.49	ICC # 113

Los valores que se obtuvieron en la Tabla 2-2 son comparables con los obtenidos por Annongu y Joseph (2008) ⁽⁷⁴⁾ para proteína y humedad cuyo porcentaje es 20.78 y 7.03 respectivamente. El contenido de aceite obtenido por los autores mencionados es aproximadamente 1.2 veces mayor que el obtenido en la presente investigación; esta diferencia respecto al contenido de aceite puede ser a causa del método de cultivo o estado de madurez de la semilla.

El contenido de aceite de la semilla de ricino es similar al contenido del aceite de girasol y mayor al contenido de aceite en la nuez de la palma, soya y maní; por tanto esta puede considerarse como una materia prima alternativa viable para la fabricación de biodiesel⁽⁷⁰⁾.

2.3.1.2. Extracción hidráulica y con solventes.

La extracción del aceite de ricino se llevó a cabo de acuerdo a la metodología mencionada, en las que el aceite se extrajo por dos métodos cuyos resultados se presentan en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3 - Rendimiento del proceso de extracción hidráulica y por solventes de aceite de ricino.

PROCEDIMIENTO	ACEITE RECUPERADO (g)	RENDIMIENTO EN LA RECUPERACIÓN DE ACEITE (%)
Extracción hidráulica	40.37	46.66
Extracción con solventes	38.33	44.30
Total	78.7	90.96

De acuerdo a la determinación del contenido de aceite en la semilla, en 200 g de la misma hay 86.52 g de aceite, de los cuales se recuperó 78.7 g de aceite. Esto demuestra que es posible incrementar los porcentajes de recuperación de aceite a través de métodos combinados. Mediante la extracción

hidráulica las semillas se trituran y liberan parcialmente el aceite contenido en ellas; en la extracción con hexano se puede solubilizar y extraer el aceite remanente.

El rendimiento de la extracción con prensa hidráulica y calor libera la mayor parte del aceite y durante la extracción con hexano se libera casi por completo el contenido de aceite.

Los resultados obtenidos muestran que se puede optimizar el proceso de extracción de aceite al combinar dos métodos distintos que al ser empleados independientemente producen un rendimiento menor. Al final se recuperó un 90.96 % del aceite.

En la Figura 2.9 se indica una muestra del aceite de ricino que se extrajo de la etapa de prensado hidráulico.



Figura 2.9 - Aceite de ricino extraído mediante el proceso de prensado hidráulico.

Se observa que el aceite de ricino extraído mediante la etapa mecánica presenta un color oscuro. Esto se debe a impurezas presentes, como gomas, residuos de cáscara y endosperma de la semilla. Luego de 10 minutos después de la extracción estas impurezas empiezan a sedimentar y depositarse en el fondo del recipiente, lo cual facilita su separación.

La Tabla 2-4 muestra los resultados obtenidos de la caracterización química del aceite extraído por prensado hidráulico y por solventes, que indican que en el aceite de ricino obtenido presenta un elevado valor del índice de acidez debido a que el aceite presenta ácidos grasos libres. Este tipo de ácidos durante la reacción de transesterificación tienden a consumir el catalizador y formar jabones, reduciendo el rendimiento de la reacción.

Tabla 2-4 - Resultados de la caracterización química del aceite de ricino extraído por prensado hidráulico y extracción con solventes.

ENSAYO	RESULTADO
Índice de acidez (mg KOH/ g aceite)	2.82
Índice de rancidez (meq. O ₂ /kg aceite)	6.82
Índice de yodo (cg de I/g aceite)	79
Índice de saponificación (mg KOH /g aceite)	166
Índice de refracción (n)	1.4782

La causa más frecuente para el deterioro de un aceite se debe a la acidez ocasionada por oxidación; un elevado índice de acidez indica que el aceite se puede deteriorar con mayor facilidad y producir malos olores. El índice de yodo representa el grado de insaturación, número de dobles enlaces. Cuanto menor sea el valor del índice de yodo el biodiesel que se produzca a partir de este aceite será de mejor calidad. El valor del índice de saponificación está relacionado con la tendencia a la formación de jabones. Un aceite con un bajo índice de saponificación tiende a formar menos

jabones. El índice de refracción caracteriza al tipo de aceite al igual que el índice de yodo; el índice de refracción disminuye al incrementarse el valor de yodo.

2.3.1.3. Acondicionamiento y caracterización del aceite de ricino.

La etapa de acondicionamiento del aceite extraído se realizó con el fin de eliminar las impurezas del aceite, así como reducir la concentración de ácidos grasos libres presentes en el mismo. En la Figura 2.10 se indica una muestra de aceite de ricino que se obtuvo después de la etapa de acondicionamiento.

Se observa que la tonalidad del aceite de ricino se volvió más clara respecto al aceite crudo. Esto se debe a que en la etapa de acondicionamiento se eliminaron la mayor parte de impurezas presentes en el aceite.



Figura 2.10 - Muestra de aceite de ricino obtenida luego de la etapa de acondicionamiento.

Para determinar la calidad del aceite que se obtuvo se procedió a la evaluación de los parámetros de acuerdo a la normatividad empleada en este trabajo y mostrada en la Tabla 2-5; se presentan los resultados promedios de la evaluación del aceite de ricino acondicionado.

Tabla 2-5 - Resultados de la caracterización físico-química del aceite de ricino extraído y acondicionado.

ENSAYO	RESULTADO
Densidad (g/ml)	0.961
Viscosidad dinámica (cP. a 20°C)	950
Índice de refracción (n)	1.4793
Índice de acidez (mg KOH/ g aceite)	0.45
Índice de yodo (cg de I/g aceite)	85
Índice de saponificación (mg KOH /g aceite)	183
Materia insaponificable (% masa)	0.69
Índice de rancidez (meq. O ₂ /kg aceite)	1.04
Humedad y materias volátiles (% masa)	0.136

La densidad del aceite de ricino presentó un valor de 0.961 g/ml, el cual concuerda con los resultados obtenidos por Madankar et al., (2013)⁽⁸³⁾, y está dentro del rango establecido en Comprehensive Castor Oil report (2010)⁽⁸⁴⁾.

El valor de viscosidad dinámica para el aceite de ricino es alto en comparación al de otros aceites vegetales a la misma temperatura, como el aceite de palma, girasol, soya, entre otros, cuyos valores se encuentran entre 37.8 y 50 Cp. El alto valor de esta propiedad ocasiona pérdidas de lubricidad y potencia. Esto se debe a la estructura molecular del aceite, con la presencia de grupos funcionales polares que aumentan las fuerzas intermoleculares y por tanto las moléculas tienden a estar más unidas entre sí y consecuentemente incrementan su resistencia a la fluidez.

El índice de refracción obtenido concuerda con los resultados de Akpan et al. (2006)⁽⁷⁵⁾; este parámetro se determinó para complementar la caracterización del aceite de ricino, debido a que este valor no está relacionado con la calidad del biodiesel .

El índice de acidez está relacionado con la cantidad de KOH necesario para neutralizar ácidos grasos libres en un aceite; la determinación de este parámetro es importante debido a que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador consumiéndolo y formando jabones, lo que disminuye el rendimiento de la reacción de transesterificación. El valor de acidez obtenido indica que se deben neutralizar los ácidos grasos libres y concuerda con Madankar et al., (2013)⁽⁸³⁾.

El índice de yodo es un parámetro relacionado con el grado de insaturación (número de enlaces dobles) de los ácidos grasos en el aceite, por lo que este índice disminuye al aumentar la insaturación de los mismos. El grado de insaturación está inversamente relacionado con el punto de fusión del aceite; al aumentar el grado de insaturación disminuye el punto de fusión; y debido a que la insaturación se mantiene luego de la transesterificación, un aceite con una insaturación más alta y por tanto un mayor índice de yodo, producirá un biodiesel con un bajo índice de cetano, propiedad relacionada con la capacidad de ignición del combustible. El valor del índice de yodo obtenido fue de 87, valor que concuerda con el valor obtenido por Madankar et al., (2013)⁽⁸³⁾ y se encuentra dentro del rango indicado en Kirk y Othmer (2006)⁽⁷⁶⁾.

El índice de saponificación para el aceite de ricino está entre 176 a 184 mg KOH/g de muestra según Kirk y Othmer (2006)⁽⁷⁶⁾. El aceite de ricino obtenido presentó un valor de 183 lo cual está dentro de este rango y por lo tanto la cantidad de jabón formada durante la reacción de transesterificación

es baja, y los efectos sobre el rendimiento de la reacción por presencia de reacciones competitivas son despreciables.

La materia insaponificable está conformada por los compuestos que no reaccionan con KOH para formar jabones. Pueden ser aceites minerales, pigmentos, fosfátidos y fosfolípidos. El aceite de ricino tiene un 0.69 % de materia insaponificable, valor que está dentro de las especificaciones según Kirk y Othmer (2006)⁽⁷⁶⁾. Un elevado contenido de material insaponificable favorece la formación de emulsiones lo cual dificulta que la glicerina se separe luego de la transesterificación en el lavado del biodiesel lo que disminuye el rendimiento del proceso.

El índice de acidez está relacionado con el grado de oxidación de un aceite. En la primera etapa de la oxidación de grasas y aceites se forman peróxidos por la reacción del oxígeno en los puntos de insaturación de las cadenas de carbono de los ácidos grasos. Luego de la formación de peróxidos pueden ocurrir reacciones secundarias por las que se producen aldehídos, cetonas, alcoholes, etc. y luego compuestos cíclicos aromáticos. La oxidación de aceites y grasas es la principal causa de su deterioro, que genera olores y sabores desagradables, y los aceites con un mayor grado de insaturación son más propensos a la oxidación.

El valor obtenido de 1.04 indica que el aceite de ricino tiene una menor tendencia al deterioro por lo que puede almacenarse por mayor tiempo antes de usarse sin que sus propiedades organolépticas cambien.

El aceite de ricino obtenido presentó un valor de humedad de 0.136 % el cual es un valor menor al obtenido por Canoira, García, Alcántara, Lapuerta y GarcíaContreras (2010)⁽⁷⁷⁾. Esto sin embargo puede causar problemas durante la reacción de transesterificación debido a que una cantidad de agua de incluso 0.1% puede reducir la conversión, por la formación de jabón.

2.3.2. Determinación del rendimiento del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel.

2.3.2.1. Transesterificación catalítica.

A partir del aceite obtenido se procedió a la determinación del efecto de la relación metanol con respecto al aceite y la cantidad de hidróxido de potasio en el rendimiento de la reacción de transesterificación para la elaboración de biodiesel. Los parámetros que se mantuvieron fijos para cada uno de los experimentos fueron el volumen de aceite, la velocidad de agitación, tiempo y temperatura de reacción.

La transesterificación se produce con una cantidad (molar) mínima de alcohol de 3 veces respecto a la cantidad de aceite; como es una reacción reversible es necesario utilizar relaciones molares de 6 y 9 respecto a la cantidad de aceite para mover el equilibrio de la reacción hacia el lado de los productos.

El índice de acidez del aceite de ricino fue de 0.45 mg KOH/ g aceite, por lo tanto para neutralizar los ácidos grasos presentes en 48.08 g de aceite empleado fue necesario utilizar una cantidad mínima de 21.62 mg de KOH por cada gramo de aceite. En este estudio se utilizaron 240.25 y 480.50 mg

de KOH que corresponden al 0.5 y 1% respecto al peso del aceite. La cantidad restante sirvió como catalizador de la reacción.

En las figuras 2.11 a 2.13 se presentan las fotografías de los productos obtenidos luego de su respectivo tratamiento; se muestra una fotografía para cada tratamiento. Además se observa la separación de dos fases, una inferior que constituye la fase glicérica y la fase superior correspondiente a los esteres metílicos o biodiesel.

En la Figura 2.11 se muestran fotografías de los productos para los tratamientos T1 y T2. Estos tratamientos se realizaron con una cantidad de metanol estequiométrica, es decir una relación de metanol aceite de ricino de 3 a 1. Se observa que la separación de fases no es total y aún existe cierta turbiedad presente luego de 24 hrs de sedimentación; por lo tanto para favorecer la formación de productos es necesario incrementar la relación molar metanol aceite de ricino.

En las Figura 2.12 y Figura 2.13 el biodiesel presenta un color claro y se observa que la separación de fases fue total, tanto la fase glicérica y el biodiesel están claramente diferenciadas. Además en la Figura 2.13 se observa que la fase glicérica ocupa un mayor volumen que en el de la Figura 2.12. Esto se produce debido al incremento de metanol empleado en la reacción ya que el exceso de reactivo desplaza el equilibrio de la reacción hacia el lado de los productos. Se determinó el rendimiento de cada uno de los tratamientos y los resultados se muestran en la Tabla 2-6.



Figura 2.11 - Productos obtenidos para los tratamientos T1 y T2.



Figura 2.12 - Productos obtenidos para los tratamientos T3 y T4.

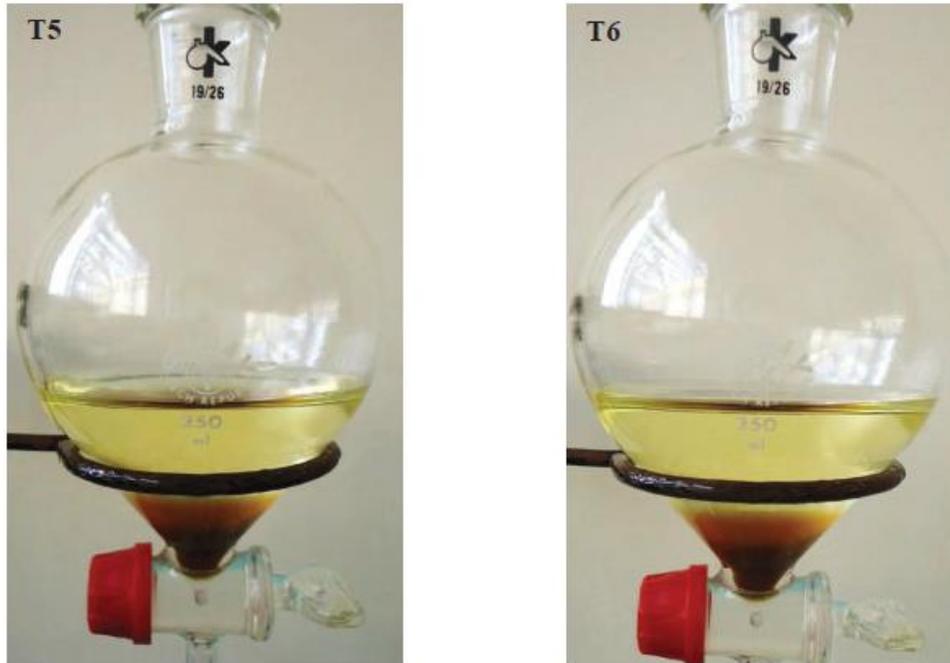


Figura 2.13 - Productos obtenidos para los tratamientos T5 y T6.

Tabla 2-6 - Rendimiento del proceso de transesterificación para cada tratamiento realizado.

TRATAMIENTO	RENDIMIENTO DE BIODIESEL OBTENIDO (%)
T1	69.18±1.12
T2	73.06±1.12
T3	76.29±2.24
T4	82.11±1.12
T5	84.05±2.96
T6	91.81±1.12

Los resultados muestran que el rendimiento se incrementa al aumentar la cantidad de metanol. Esto se debe a que el exceso de metanol desplaza el equilibrio hacia el lado de los productos Murat, Başak, Ersan y Ayşe. (2013)⁽⁷⁸⁾.

2.3.2.1.1. Determinación de la influencia de las variables empleadas en el proceso de transesterificación catalítica

Para la determinación del efecto de las variables seleccionadas en la reacción de transesterificación para la elaboración de biodiesel a partir de aceite de ricino, se ejecutó el análisis de varianza con dos factores ANOVA; para el análisis se asumió un nivel de confianza del 95 %.

Se muestran los resultados obtenidos en el programa STATGRAPHICS Centurion XV.I del diseño experimental, usado en el proceso de transesterificación. En la Figura 2.14 se presenta el efecto de las variables experimentales en el rendimiento del proceso de obtención de biodiesel.

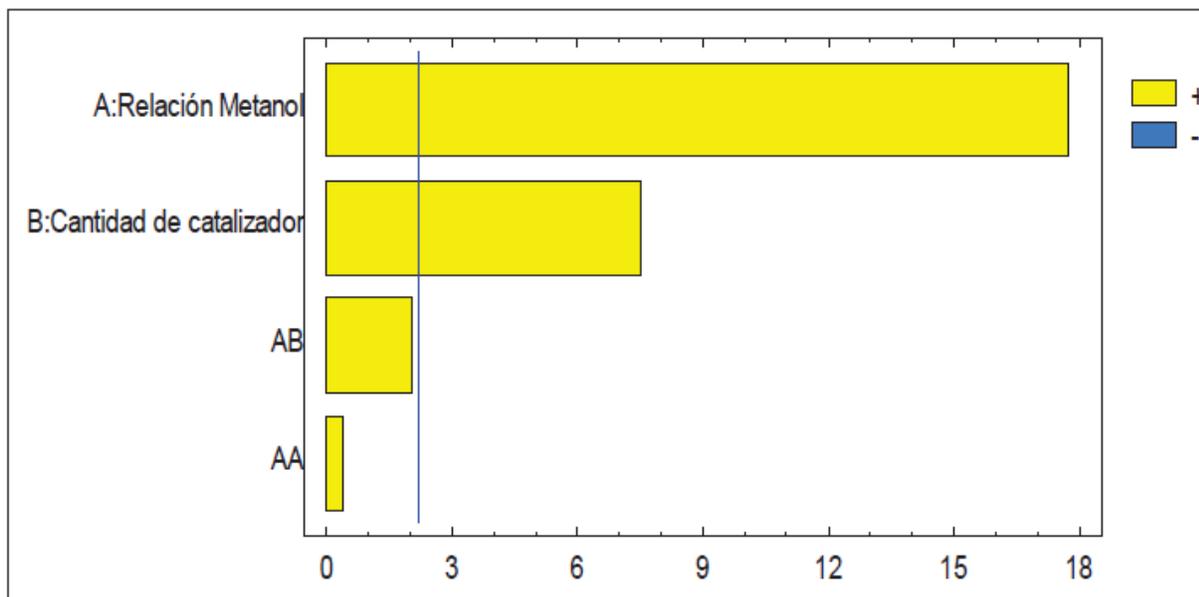


Figura 2.14 - Diagrama de Pareto para efectos estandarizados de las variables experimentales sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación del aceite de ricino.

En la Figura 2.14 las variables experimentales se representan con barras horizontales, la línea vertical determina qué efectos son estadísticamente significativos con el 95 % de nivel de confianza. Es decir las variables que crucen la línea vertical de izquierda a derecha tienen un efecto

estadísticamente significativo en el rendimiento del proceso de transesterificación. Se observa que ambos factores afectan el proceso de transesterificación y la relación de metanol es la variable que más incide en la producción, seguida por la concentración de catalizador. Este resultado concuerda con Cavalcante et al. (2010)⁽⁸⁸⁾.

En la Figura 2.14 se indica que la interacción de ambas variables (AB) no tiene efecto estadísticamente significativo en el rendimiento del proceso. El color amarillo representa un efecto positivo mientras que el color azul un efecto negativo de las variables sobre el rendimiento del proceso de transesterificación, en el caso de que este exista. El factor AA no tiene significado físico, es un parámetro que ayuda al ajuste matemático del modelo estadístico.

El efecto de las variables al pasar de un nivel bajo a uno alto se muestra a continuación, en la Figura 2.15. Este gráfico representa el rendimiento del proceso en función de cada variable experimental. El valor de -1,0 y 1,0 para cada variable representa el nivel inferior y superior respectivamente.

Se observa que para la relación molar de metanol respecto al aceite, al pasar de un nivel bajo a uno alto, el rendimiento del proceso se incrementa. Para la cantidad de catalizador se observa que cuando la concentración se incrementa, el rendimiento del proceso no aumenta significativamente. Esto indica que para obtener el mismo rendimiento se puede utilizar una menor cantidad de catalizador. Este resultado se debe a que el aceite utilizado para la reacción presentó un bajo índice de acidez.

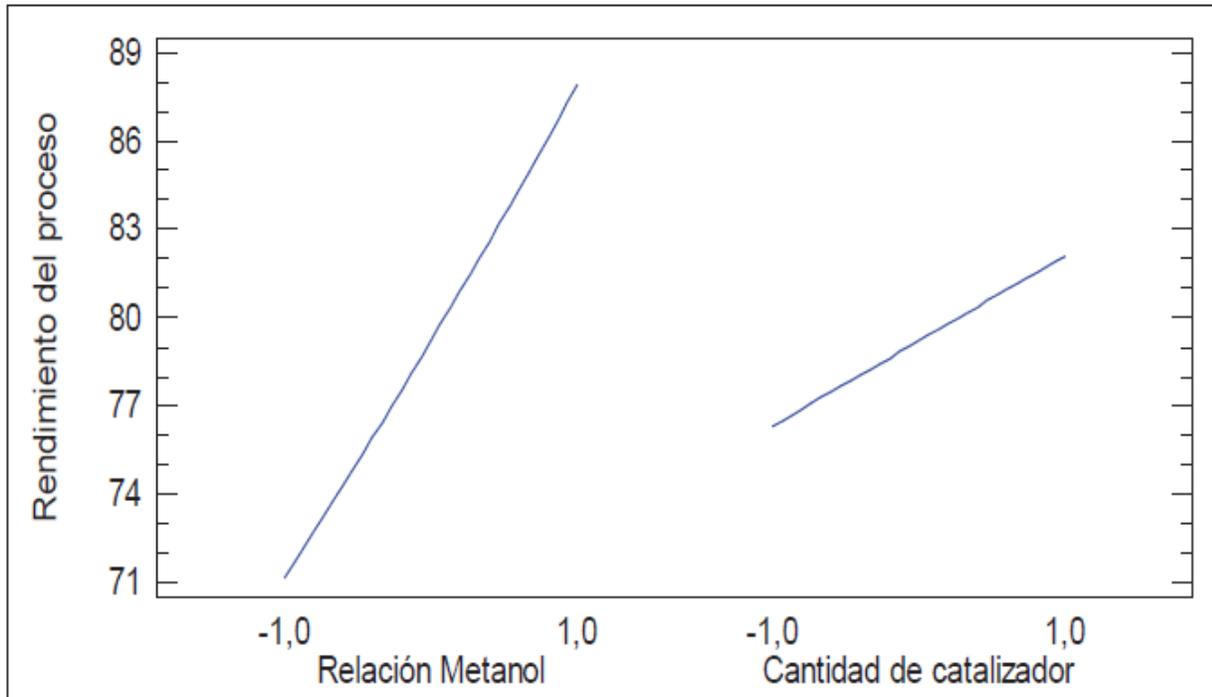


Figura 2.15 - Efecto de las variables sobre el rendimiento del proceso de transesterificación del aceite de ricino.

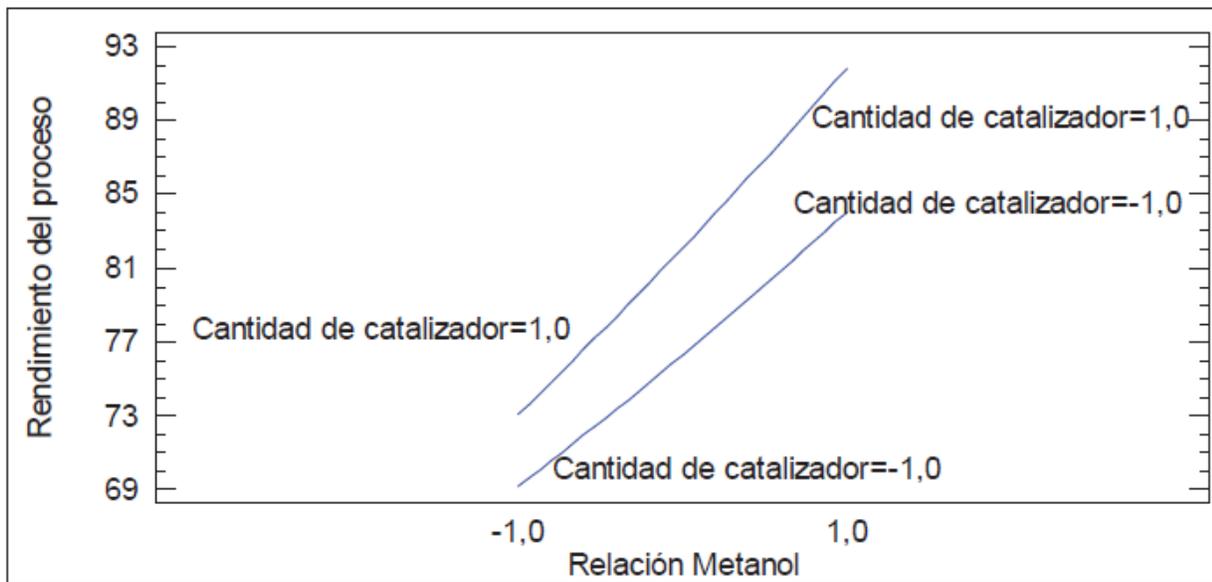


Figura 2.16 - Interacción entre la relación molar metanol respecto a aceite de ricino y la cantidad de catalizador.

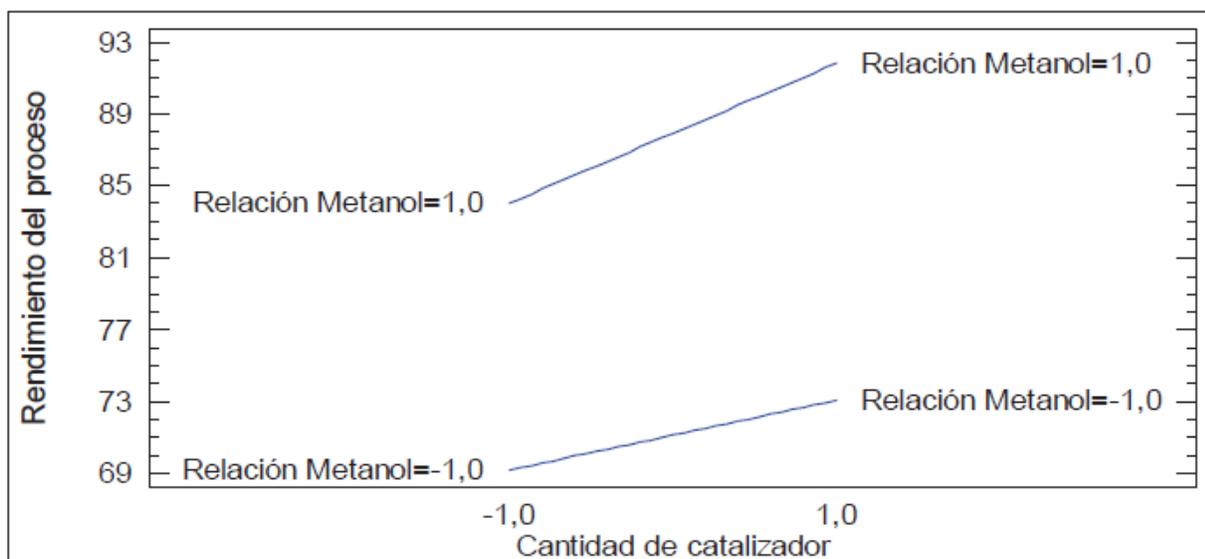


Figura 2.17 - Interacción entre la cantidad de catalizador y la relación molar de metanol respecto a aceite de ricino.

Las Figura 2.16 y Figura 2.17, muestran la interacción de la relación molar de metanol respecto al aceite de ricino y la cantidad de catalizador, y viceversa. En cada figura los factores varían desde su nivel más bajo al más alto. El signo positivo o negativo indica si el segundo factor está en un nivel superior o inferior, mientras se muestra la tendencia del primer factor en dichos niveles.

En la Figura 2.16 se aprecia que cuando la relación molar de metanol se mantiene en el nivel más bajo y al emplear en primer lugar la menor cantidad de catalizador se obtiene un 69% de rendimiento, y en segundo lugar la cantidad de catalizador más alta se obtiene 73% de rendimiento. Cuando se utilizan por otra parte relaciones molares de metanol mayores y cantidades de catalizador bajas y altas se obtiene entre 85 y 93% de rendimiento respectivamente. Este resultado confirma que la cantidad de metanol necesaria para la reacción debe ser mayor que la cantidad estequiométrica, para que el equilibrio se desplace hacia el lado de los productos y por lo tanto se incremente el rendimiento de la reacción de transesterificación.

En la Figura 2.17 se observa que cuando se emplea la mínima relación molar entre metanol a aceite de ricino y al incrementar la cantidad de catalizador, el rendimiento de la reacción varía desde 69 a 73 %; mientras que para una mayor relación metanol aceite de ricino e igualmente al aumentar la cantidad de catalizador se observa que el rendimiento se aumenta desde 85 a 92 %. Estos resultados indican que el rendimiento de la reacción está relacionado en mayor medida a la cantidad de metanol que se utiliza para la reacción, debido a que al variar la cantidad de catalizador y fijar la mínima y luego la máxima cantidad de metanol, el rendimiento no se incrementa significativamente.

Las Figura 2.18 y Figura 2.19 representan los niveles medios de cada factor. Con esto es posible establecer si los distintos niveles de cada factor son significativamente diferentes. Un par de intervalos que no se traslapen horizontalmente indican que existe diferencia estadísticamente significativa entre ellos y que tienen un efecto independiente dentro del intervalo de confianza seleccionado.

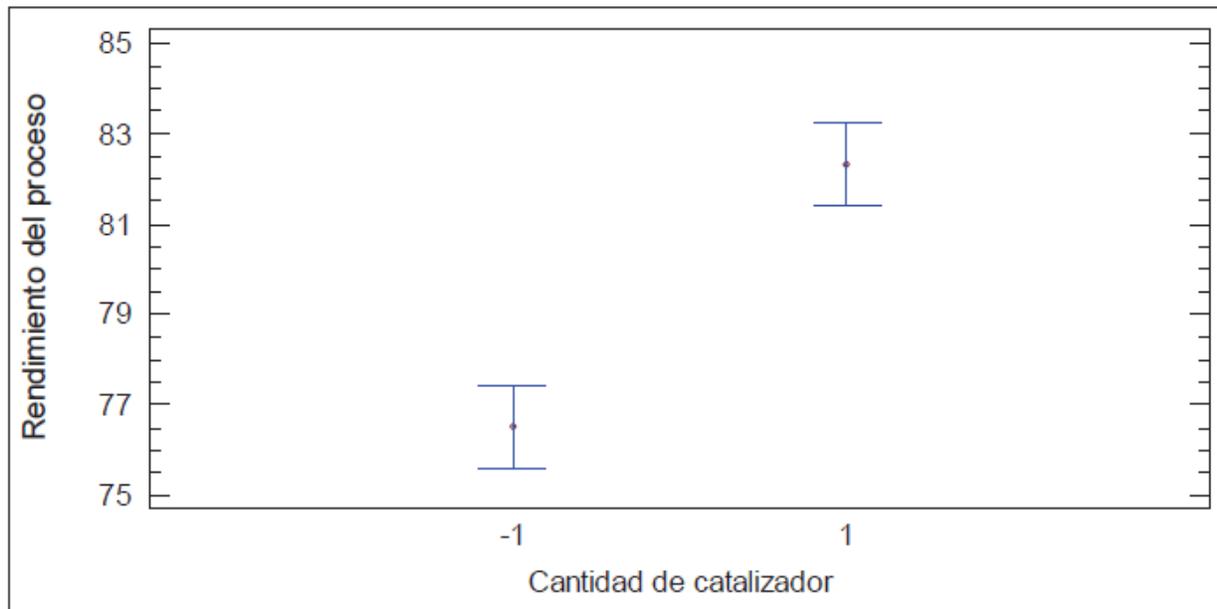


Figura 2.18 - Gráfico de medias del rendimiento respecto a la cantidad de catalizador.

En la Figura 2.18 se determina que con la menor concentración de catalizador, nivel -1 se obtiene un rendimiento aproximado de 77%; a medida que la concentración aumenta al nivel 1 el rendimiento de la reacción de transesterificación se incrementa.

Además se observa que el rendimiento de la reacción depende de la cantidad de catalizador que se utilice: a menor cantidad de catalizador se tienen rendimientos bajos y viceversa. Esta relación puede determinarse gráficamente al observar que cada nivel tiene su propia región horizontal y estas no se traslapan o cruzan, por lo que ambos niveles para este factor son estadísticamente significativos. Es decir que el emplear una determinada concentración de catalizador se produce un rendimiento propio para esa determinada cantidad de catalizador.

En la Figura 2.19 se presenta la influencia de los distintos niveles de la relación molar de metanol respecto al aceite de ricino sobre el rendimiento de la reacción.

Tanto la concentración de catalizador y los distintos niveles de la relación molar de metanol respecto al aceite son estadísticamente significativos. Las regiones conformadas por las medias de los tres niveles, no se traslapan, es decir cada nivel afecta directamente el rendimiento de la reacción, por lo que para cada nivel se tiene un rendimiento determinado, y este se incrementa al aumentar la cantidad de metanol. El incremento del rendimiento de la reacción aumenta al incrementarse la cantidad de metanol.

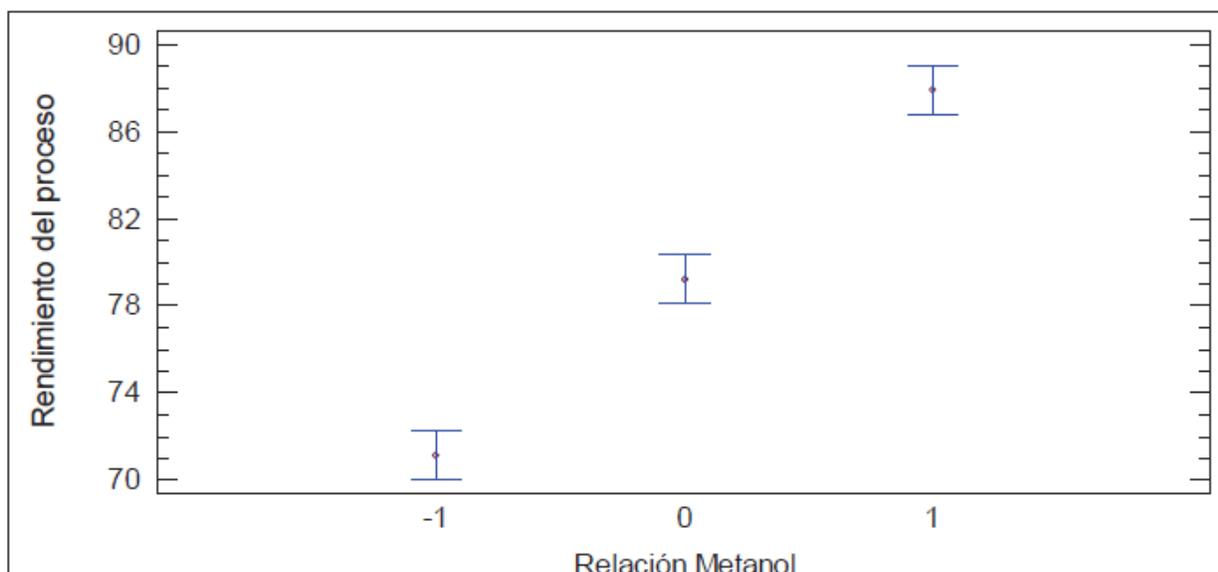


Figura 2.19 - Gráfico de medias del rendimiento respecto a la relación molar metanol aceite de ricino.

Además se determinaron los porcentajes de glicerina total, libre y ligada de la fase glicérica que resultaron en cada uno de los tratamientos de acuerdo a la metodología utilizada. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 2.7.

Tabla 2-7 - Porcentaje promedio de glicerina total libre y ligada en la fase glicérica obtenida en el proceso de transesterificación catalítica.

TRATAMIENTO	% GLICERINA TOTAL	% GLICERINA LIBRE	% GLICERINA LIGADA
T1	39.93±0.20	23.98±0.50	15.94±0.36
T2	41.39±2.20	26.38±0.61	15.02±1.92
T3	43.87±0.31	29.84±0.28	14.02±0.40
T4	42.32±1.58	30.19±0.53	12.13±1.11
T5	46.91±0.67	36.53±0.38	10.38±1.02
T6	44.20±0.42	35.78±0.30	8.43±0.38

Un indicativo empleado para determinar el grado de conversión de una reacción de transesterificación es el porcentaje de glicerina ligada, debido a que está relacionada con los mono,

di y triglicéridos que no reaccionaron y continúan disueltos en la fase glicérica, por lo que un bajo porcentaje de glicerina ligada indica una mayor conversión.

Para los tratamientos T1 y T2 los porcentajes de glicerina total y ligada son cercanos. Estos tratamientos corresponden a los niveles más bajos de metanol que se utilizaron. El incremento de la relación molar de metanol a aceite de ricino favorece la conversión a esteres metílicos.

Los tratamientos T3, T4, T5 y T6 presentan mayores porcentajes de glicerina libre y menores porcentajes de glicerina ligada respecto a los dos primeros tratamientos. Esto debido al incremento de la relación molar metanol respecto al aceite de ricino lo cual mejoró la conversión de la reacción de transesterificación.

El resultado del porcentaje de glicerina ligada de los tratamientos T5 y T6 indican que al aumentar la cantidad de catalizador del 0,5 al 1 % de peso respecto al peso del aceite, el porcentaje de glicerina ligada disminuye de 10,38 % en el tratamiento T5 a 8,43 % para el tratamiento T6 respectivamente. Al aplicar este tratamiento se obtuvo una mayor conversión.

Los resultados de la Tabla 2-7 muestran que al aumentar tanto la concentración de catalizador, así como la relación molar metanol respecto al aceite de ricino, se favorece la reacción de transesterificación debido a que el equilibrio se desplaza hacia el lado de los productos.

2.3.2.1.2. Optimización del modelo.

Para optimizar los tratamientos con los cuales se produjo la reacción de transesterificación se utilizó un modelo de superficie de respuesta que, en base a la combinación de niveles de las variables

empleadas en el diseño experimental, maximice el rendimiento del proceso. La Figura 2.20 muestra el gráfico de superficie para el estudio del rendimiento de la reacción de transesterificación.

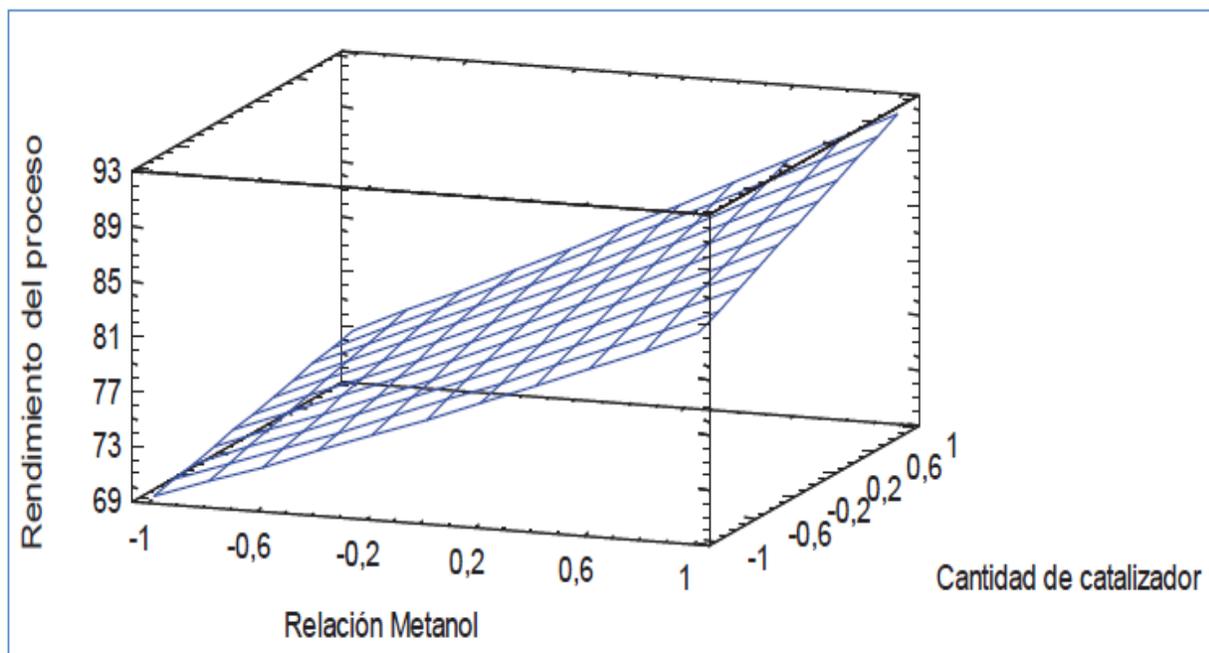


Figura 2.20 - Superficie de respuesta del efecto de la cantidad de metanol y catalizador en el rendimiento de la reacción de transesterificación.

En la Figura 2.20 se observa que al aumentar la cantidad de reactivo y catalizador el rendimiento del proceso de transesterificación también se incrementa, la superficie presenta valores máximos al emplear los niveles más altos de los dos factores que se utilizaron.

Tabla 2-8 - Condiciones óptimas para maximizar el rendimiento de la reacción.

FACTOR	NIVEL BAJO	NIVEL ALTO	NIVEL ÓPTIMO
RELACION METANOL	-1.0	1.0	1.0
CANTIDAD DE CATALIZARO	-1.0	1.0	1.0

De acuerdo con la Tabla 2-8 las condiciones óptimas que maximizan el rendimiento de la reacción de transesterificación para la obtención del biodiesel se producen al trabajar en los niveles más altos de las variables del proceso, esto es con una mayor cantidad de catalizador y metanol. Para el catalizador 1 % en peso respecto al peso del aceite y para el aceite una relación molar de 9 a 1.

2.3.2.1.3. Espectro de absorción infrarroja del biodiesel obtenido para el nivel óptimo.

En la Figura 2.21 se presenta el espectro del biodiesel para el nivel óptimo, que corresponde al tratamiento T6.

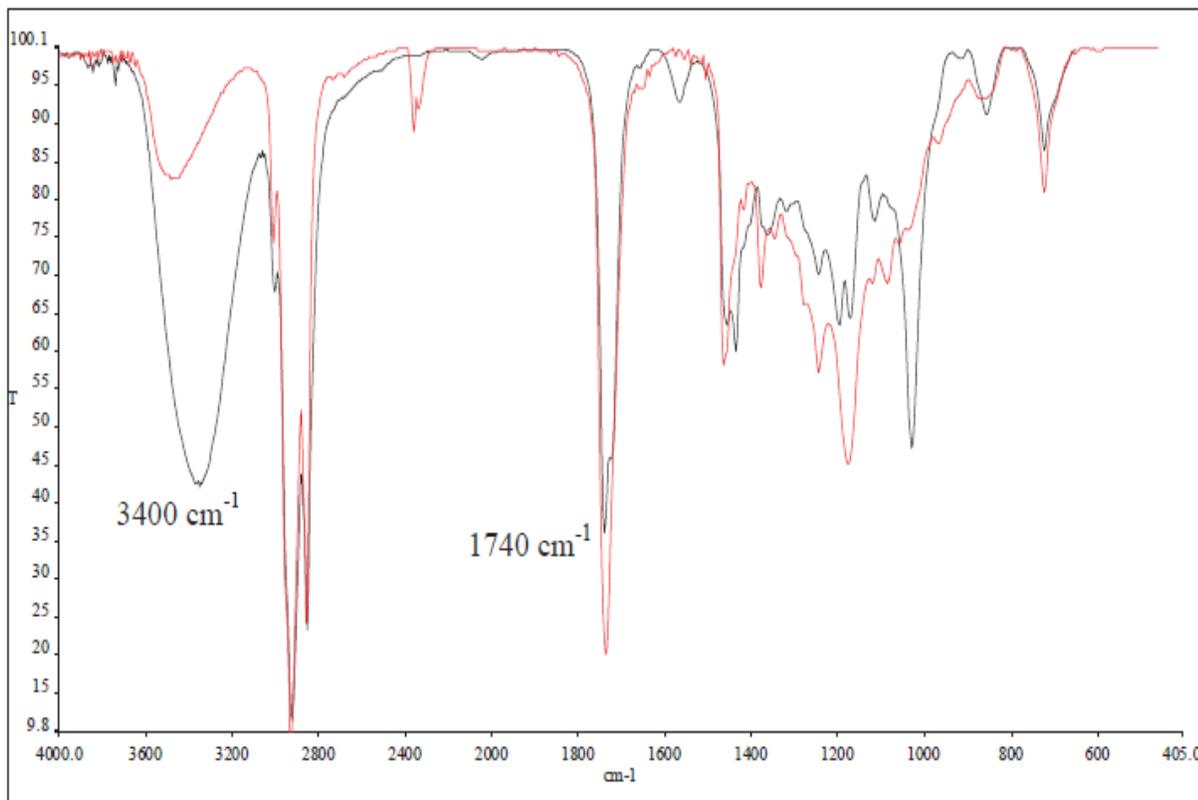


Figura 2.21 - Comparación del espectro de absorción infrarroja del biodiesel de ricino del tratamiento T6 con el estándar.

Se presenta el resultado del espectro de los esteres metílicos. La línea roja representa el espectro del estándar mientras que la línea negra el del biodiesel obtenido. La banda correspondiente al éster del ácido carboxílico está comprendida entre 1650 a 1800 cm^{-1} . La ubicación del éster metílico se encuentra aproximadamente en 1740 cm^{-1} . Como indica la Figura 2.21 a esa longitud de onda las regiones del estándar y la muestra coinciden. La región de 3400 cm^{-1} corresponde al grupo hidróxido donde se observa que para la muestra este pico es más ancho que el del estándar, esto se debe al exceso de metanol a causa del tratamiento ^(72, 73).

2.3.2.2. Caracterización del biodiesel obtenido.

En la Figura 2.22 se aprecia una fotografía del producto obtenido, después de emplear las condiciones óptimas para este proceso que constan en la Tabla 2-9 se muestra al biodiesel luego de la etapa de lavado y su posterior secado, para finalmente obtener un biodiesel purificado.

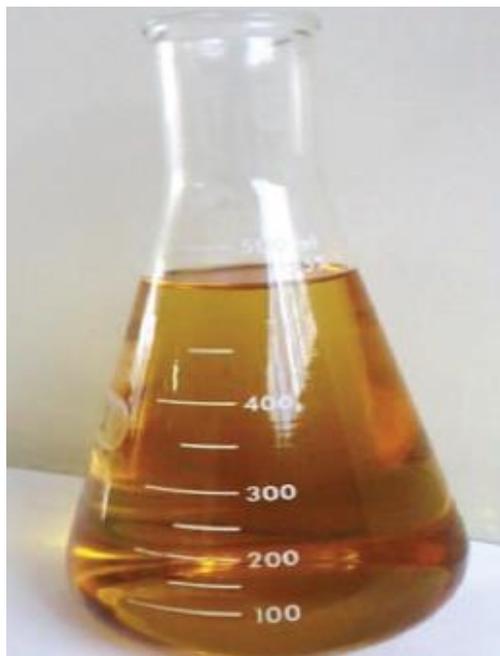


Figura 2.22 - Muestra de biodiesel purificada.

Para la caracterización y evaluación de las propiedades del biodiesel se procedió a transesterificar 250 ml aceite de ricino de acuerdo a las condiciones indicadas en la Tabla 2-9.

Tabla 2-9 - Parámetros considerados para el proceso de transesterificación catalítica a partir de 250 ml de aceite de ricino para la obtención de biodiesel.

PARÁMETRO	VALOR
Temperatura de reacción (° C)	60
Relación molar (metanol/aceite ricino)	6
% W Catalizador (KOH/Aceite)	1
Tiempo de reacción (min)	60
Presión (atm)	1

Se procedió a realizar la caracterización de las propiedades del biodiesel obtenido de acuerdo los procedimientos indicados en los métodos oficiales ASTM. Los resultados obtenidos se comparan con la norma INEN 2482, que fija los parámetros con que deben cumplir un biodiesel para ser utilizado como combustible y cuyos resultados se presentan en la Tabla 2-10.

Tabla 2-10 - Resultados de la caracterización del biodiesel obtenido.

ENSAYO	RESULTADO
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	929
Punto de inflamación (° C)	200
Agua y sedimentos (% V)	0.8
Contenido de agua (mg /kg)	>800
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s)	17.8
Cenizas sulfatadas (% W)	<0.01
Contenido de azufre (mg/kg)	<0.005
Corrosión en lamina de cobre	1B
Número de cetano	34.72
Temperatura de destilación al 90% de recuperado (°C)	335.4
Índice de yodo (cg de I/ g)	81

Se determinó que algunos parámetros cumplen con los valores límites de la norma INEN 2482. El valor de la densidad del biodiesel de aceite de ricino está sobre el valor determinado por la norma INEN 2482. Esto se debe a que las propiedades de un biocombustible están en función de las [Índice](#)

propiedades de la materia prima que se emplea para su obtención. Para el aceite de ricino la presencia de un grupo hidroxilo determina un alto valor de viscosidad y densidad; los grupos hidroxilos permanecen luego de la reacción de transesterificación.

El valor de la viscosidad es importante por su efecto en la inyección del combustible. Una viscosidad elevada ocasiona una mala atomización del combustible y por tanto gotas más grandes, pobre vaporización, taponamiento de filtros. Una viscosidad baja por otra parte ocasiona desgaste excesivo en las bombas de inyección y pérdida de potencia. Cuando un combustible es muy viscoso es necesario implementar un sistema de precalentamiento para la inyección, bombeo y atomización.

El punto de inflamación o ignición representa la temperatura mínima a la cual los vapores del combustible se vuelven inflamables; por seguridad es importante determinar el valor del mismo. Un bajo punto de inflamación puede ocasionar que el combustible se inflame, provoque una explosión y por lo tanto un incendio. Este parámetro también está relacionado con la cantidad de metanol que no reaccionó y aún permanece en el combustible. La presencia de metanol puede ocasionar daños en los equipos de bombeo. Un valor mayor a 130 °C asegura que la cantidad de metanol residual sea menor que el 0.2 % en peso. La norma INEN 2482 establece un valor mínimo de 120°C; el biodiesel de ricino cumple con este parámetro, y por lo tanto para su transporte y almacenamiento no se requieren medias de seguridad más allá de las necesarias.

La presencia de agua en el biodiesel se debe a la etapa de lavado, y necesariamente debe seguir un proceso de secado con el fin de eliminar el agua residual. El exceso de agua en el biodiesel puede ocasionar hidrólisis y con ello aparición de ácidos grasos libres, ocasionar corrosión, y generar un ambiente propicio para la proliferación de microorganismos. La presencia de sedimentos depende del

[Índice](#)

proceso de producción. Un valor alto indica que existe materia insaponificable, jabones e impurezas propias del proceso.

La norma establece un valor máximo de 0.05%, y el valor de agua y sedimentos para el biodiesel de ricino fue de 0.8%. Este valor presenta un alto contenido de agua y sedimentos respecto a la norma, y se debe en primer lugar a que el biodiesel es una sustancia higroscópica, por lo que tiende a absorber agua del medio. Además que el proceso de secado no fue suficiente para eliminar el agua por lo que presente, es recomendable almacenar el biocombustible en recipientes cerrados, evitar su exposición al medio y optimizar el proceso de secado.

Las cenizas sulfatadas son materiales que se encuentran presentes en el biodiesel en forma de jabones metálicos solubles, sólidos abrasivos y catalizadores no removidos. Esto puede ocasionar daño en inyectores, filtros y provocar desgaste de pistones y depósitos en el motor. Un combustible de buena calidad presenta bajos valores de este parámetro.

El biodiesel de ricino cumple con el valor establecido en la norma INEN 2482. De hecho, su valor es menor que el 0.02 % que la norma permite para biocombustibles. Por lo tanto el biodiesel de ricino presenta un bajo contenido de sólidos abrasivos, por lo que cuando se utilice en un motor este tipo de biodiesel no ocasiona ningún daño al motor.

Para cuidar el sistema catalítico del escape es necesario determinar el contenido de azufre presente en el biocombustible. El valor está determinado por la cantidad de azufre presente en el aceite utilizado para elaborar el biocombustible. Altas concentraciones de azufre generan emisiones de dióxido de azufre. La cantidad de azufre presente en el biodiesel de ricino es menor al 0.005 % y por lo tanto cumple con el valor determinado por la norma; el contenido de azufre es bajo, por lo

[Índice](#)

que cuando se combustione prácticamente no generará dióxido de azufre gas que contribuye de manera significativa al incremento de la contaminación ambiental.

El número o índice de cetano es una medida utilizada para determinar las características del combustible y está relacionado con la ignición y la calidad de la combustión. Un alto valor indica una mejor ignición debido a que el tiempo transcurrido entre la inyección del combustible y el inicio de la combustión es corto, lo que implica un rápido arranque del motor. Un valor bajo indica una mala ignición y por lo tanto se incrementa el tiempo de arranque, además de provocar depósitos en el motor e incrementar el desgaste de pistones y altas emisiones de gases. El número de cetano es función de la materia prima y el grado de oxidación del biodiesel, aumentando al incrementarse la longitud de la cadena de ácidos grasos y de grupos éster. El número de cetano disminuye al incrementarse el número de enlaces dobles.

El biodiesel de ricino presenta un número de cetano de 34.72, valor por debajo del parámetro que establece la norma. Este valor indica que el biocombustible obtenido presenta baja calidad de ignición, por lo que ocasiona el fenómeno denominado golpeteo, que se produce por la demora del tiempo de combustión. Este resultado es consecuencia de las propiedades del combustible, porque un alto valor de viscosidad ocasiona que los sistemas de inyección no pulvericen el combustible de una manera eficiente.

Para mejorar esta propiedad se pueden realizar pruebas con mezclas del biodiesel obtenido y el diésel normal en diferentes proporciones, para establecer la proporción óptima de ambos.

La prueba de corrosión en la lámina de cobre se realiza con el fin de conocer la acción corrosiva del biocombustible en materiales de bronce, zinc, latón o cobre que forma parte de los motores de los vehículos. La presencia de ácidos o compuestos de azufre pueden manchar la lámina de cobre, por lo que existe la posibilidad de que resulte corrosión en este material.

El biodiesel de ricino entró en la clasificación de 1B valor comparable al valor determinado⁽⁷³⁾. El límite que la norma establece como máximo es la clasificación en el grupo 3, por lo que el biodiesel de ricino cumple con este parámetro. El biocombustible obtenido no ocasionaría problemas de corrosión durante su almacenamiento, transporte ni en el momento de ser utilizado en el motor.

La determinación de la temperatura de destilación, o temperatura al 90% de recuperado, es importante para determinar la pureza del combustible, y si el combustible no está contaminado con sustancias de elevados puntos de ebullición como aceites lubricantes. El biodiesel que se obtuvo cumple con este parámetro.

El índice de yodo está relacionado con el número de dobles enlaces, es decir expresa cuántos insaturados se encuentran los ácidos grasos, e indica la estabilidad frente a la oxidación del combustible. Este índice depende tanto de la cantidad así como del lugar donde se encuentren los dobles enlaces. Valores altos de este parámetro indican una alta tendencia del combustible a la oxidación pero no establece si se formarán depósitos sólidos en el motor. El biodiesel obtenido tuvo un valor de 81, valor dentro de los límites establecidos por la norma INEN 2482. Por lo tanto este combustible tiene poca tendencia a la descomposición y puede almacenarse por largos periodos de tiempo sin que se deteriore.

2.3.3. Diseño del reactor tubular.

A continuación se presenta el diseño de un reactor tubular de 50.5 L de capacidad. Los resultados que se obtuvieron experimentalmente sirvieron de base para establecer las condiciones de operación del reactor. Para optimizar el proceso de transesterificación se implementaron varios equipos auxiliares. Estos constan de: un tanque agitado donde se produce la disolución de hidróxido de potasio en metanol denominado tanque de metóxido, y un tanque para los productos que se obtuvieron del proceso. En este tanque se lleva a cabo: la separación de la fase glicérica, el lavado y secado del biodiesel.

2.3.3.1. Descripción del funcionamiento del reactor y equipos auxiliares.

El proceso de transesterificación en el reactor se completa en un tiempo aproximado de 60 min, después de lo cual los productos se dejan en reposo por 4 hrs para que la separación de fases sea completa y el biodiesel se separe de la glicerina. Para aprovechar la capacidad operativa del reactor se adiciona un tanque cuya capacidad es el triple de la capacidad del reactor, con el fin de reunir tres lotes de producto.

El proceso inicia en el tanque de metóxido, donde se carga un volumen de aproximadamente 28.5 L de metanol. Se enciende el motor del agitador y se fija la velocidad en 200 rpm, se agregan 820 g de hidróxido de potasio como catalizador; la etapa de mezclado finaliza cuando el hidróxido esté completamente solubilizado, lo cual ocurre aproximadamente a los 10 min de iniciada la mezcla.

Antes de iniciar la reacción de transesterificación se agregan 85 L de aceite de ricino al reactor; el aceite se precalienta hasta 30 °C; durante el calentamiento se enciende el motor del agitador y se fija una velocidad de 100 rpm para que la temperatura del aceite se homogenice.

Tanto el tanque de metóxido, así como el reactor, están fijados sobre una estructura metálica. El tanque de metóxido se ubica en un nivel superior de dicho soporte con el fin de transportar el metóxido al reactor por gravedad. Se abre la válvula de paso del tanque de metóxido hacia el reactor con la cual la mezcla de metóxido es adicionada gradualmente al aceite de ricino, la mezcla se calienta hasta una temperatura de 60° C y además se eleva la velocidad de rotación del agitador hasta 200 rpm. El proceso se mantiene a estas condiciones durante 2 hrs.

Una vez que la reacción llega a su fin, los productos son bombeados hacia el tanque de sedimentación, lavado y secado. Este tanque agitado tiene el triple de capacidad que el reactor con el propósito de producir tres lotes durante un tiempo aproximado de 8 h, luego de lo cual el producto se deja decantar por 24 hrs, para posteriormente retirar la fase glicérica del biodiesel.

Una vez que se retiró la glicerina se procede a lavar el biodiesel, con una cantidad de agua igual al 50% del producto presente en el tanque. Esta operación se la realiza 5 veces, a una velocidad de agitación de 100 rpm por 5 minutos con el fin de eliminar residuos de alcohol y glicerina presentes en el biodiesel.

Para eliminar los residuos remanentes de agua presentes en el biodiesel, se realiza la etapa de secado, a 100°C durante 1 hora, la cual tiene lugar en el mismo tanque, como medio calefactor se utiliza una resistencia eléctrica.

2.3.3.2. Dimensionamiento del reactor y equipos auxiliares.

El material que se escogió tanto para el reactor como para los tanques auxiliares es acero inoxidable AISI 304 por su resistencia a la mezcla reaccionante y a sus productos.

Con referencia al dimensionamiento de los equipos, en la Tabla 2-11 se muestran las dimensiones tanto del reactor así como de ambos tanques.

Tabla 2-11 - Dimensiones de los equipos para el proceso de transesterificación.

EQUIPO	ALTURA (m)	DIAMETRO (m)
Reactor	0.90	0.0508
Tanque de metóxido	0.45	0.30
Tanque de almacenamiento	1.04	0.70
Torre de rectificación	4.1	0.22

La Tabla 2-11 muestra las dimensiones de los equipos, este valor cumple el criterio de similitud geométrica, el cual establece que las dimensiones entre en el prototipo y el modelo deben tener una relación constante, y se encuentra acorde con Anyanwu, Mbajiorgu, Oparaku, Odigboh y Emmanuel (2012)⁽⁷⁹⁾ quienes indican que la altura y el diámetro de un reactor deben mantener una relación comprendida entre 0.75 y 1.5 respectivamente respecto a la altura del mismo.

En la Tabla 2-12 se presentan el volumen, nivel de operación de los equipos y el volumen real de dichos equipos.

Tabla 2-12 - Valores de diseño para los equipos del proceso de transesterificación.

EQUIPO	CAPACIDAD (L)	CAPACIDAD DE OPERACIÓN(L)	NIVEL DEL LIQUIDO EN LA PARTE CILINDRICA(m)
Reactor	50.5	50.5	n/a
Tanque de metoxido	31.40	28.56	0.37
Tanque de biodiesel	393.3	234.12	0.50

La Tabla 2-12 muestra que el volumen de operación de los tanques es aproximadamente el 90% de la capacidad real de los equipos, y por lo tanto para cada recipiente existe un espacio libre o espacio de cabeza que coincide con el reportado en Hall (2012)⁽⁸⁵⁾, donde se indica que el espacio libre debe ocupar un 10% de la capacidad del recipiente.

El nivel de líquido en el reactor se determinó en base a cálculos estequiométricos de la reacción de transesterificación y corresponde al volumen tanto de productos como de reactivos. El nivel en el tanque de metóxido se estableció de acuerdo a la cantidad deseada de producto; las dimensiones y nivel en el tanque de almacenamiento de biodiesel corresponden a las necesarias para acumular tres lotes de producto.; el nivel del líquido en ambos equipos auxiliares corresponde a la consideración del 10% de espacio de cabeza.

El nivel de líquido en el reactor se determinó en base a cálculos estequiométricos de la reacción de transesterificación y corresponde al volumen tanto de productos como de reactivos. El nivel en el tanque de metóxido se estableció de acuerdo a la cantidad deseada de producto; las dimensiones y nivel en el tanque de almacenamiento de biodiesel corresponden a las necesarias para acumular tres lotes de producto; el nivel del líquido en ambos equipos auxiliares corresponde a la consideración del 10% de espacio de cabeza.

2.3.3.3. Dimensionamiento del sistema de agitación para el tanque de metóxido.

En la Tabla 2-13 se muestran los resultados del dimensionamiento del sistema de agitación para el reactor y tanque de metóxido. La velocidad de rotación para ambos tanques es de 200 rpm.

En la Tabla 2-13 se observa que el agitador escogido para el reactor y equipos auxiliares es, un agitador tipo turbina de 4 aspas rectas. Esta clase de agitador crea un patrón de flujo radial y una buena turbulencia indispensable para obtener una adecuada mezcla. Se utiliza para viscosidades bajas y su costo de fabricación es bajo. El agitador se ubica cerca del fondo del reactor y del tanque de metóxido para asegurar una buena mezcla; para disoluciones este tipo de agitador promueve la circulación desde el fondo del recipiente lo que evita la sedimentación de sólidos que aún no se han disuelto.

Las dimensiones del agitador se determinaron en base al diámetro interno del reactor y del tanque de metóxido respectivamente y cumplen con las relaciones establecidas en McCabe (2004)⁽⁸⁶⁾ para el diseño estándar de una turbina. El espesor determinado para los tres ejes asegura que cada uno es capaz de soportar un torque de aproximadamente 12 Nm cuando gire a una velocidad de 200 rpm.

Tabla 2-13 - Dimensionamiento del sistema de agitación para el tanque de metóxido para una velocidad de rotación de 200 rpm.

	EQUIPO	
	TANQUE DE METÓXIDO	TANQUE DE BIODIESEL
Tipo de agitador/impulsor	Turbina de 4 aspas rectas	Turbina de 4 aspas rectas
Diámetro del agitador(cm)	10	23
Ancho de la paleta(cm)	3.7	9.5
Alto de la paleta(cm)	2.0	5.0
Longitud del eje (cm)	55	114
Espesor del eje	0.19	0.19
Número de potencia	7	7
Potencia del motor (HP)	1/3	1/3

El número de potencia está directamente relacionado con la potencia necesaria para girar el impulsor a una velocidad determinada. Para agitadores tipo turbina y número de Reynolds mayores a 10 000 el número de potencia es prácticamente constante e igual a 7. Por lo tanto para el sistema de reacción la potencia del motor se determina teniendo en cuenta la velocidad de rotación de lo cual se calcula que, para girar el impulsor a una velocidad de 200 rpm, se necesita un motor cuya potencia no sea inferior a 1/3 de HP.

2.3.3.4. Dimensionamiento del sistema de transferencia de calor.

El sistema de transferencia de calor proporciona la energía necesaria para las siguientes etapas del proceso de obtención de biodiesel precalentamiento del aceite de ricino, calentamiento de la mezcla reaccionante y sostenimiento de la temperatura para mantener la reacción de transesterificación, y la posterior etapa de secado del biodiesel obtenido.

El sistema de calentamiento seleccionado es una resistencia eléctrica de tipo tubular de inmersión. Esta resistencia se encuentra sumergida dentro del medio a calentar, utilizando la sustancia a calentar como refrigerante, debido a que de no transmitir calor la resistencia se funde en poco tiempo.

Para evitar cualquier tipo de corrosión en la resistencia el material de construcción es acero inoxidable AISI 304. En la Tabla 2-14 se presentan las dimensiones y potencia de la resistencia seleccionada.

Tabla 2-14 - Especificaciones de la resistencia eléctrica para el reactor y tanque de biodiesel.

	EQUIPO	
	REACTOR BAÑO	TANQUE DE BIODIESEL
Número de resistencias necesarias.	1	2
Potencia, KW	4.5	4.0
Longitud de inmersión. mm	570	745
Diametro de la rosca, mm	50.80	50.80
Numero de horquillas	3	3

Para la etapa de precalentamiento y calentamiento de la mezcla reaccionante en el reactor se necesita una potencia aproximada de 3.9 kW durante 2 hrs; y 7.8 kW para el sistema de calentamiento del tanque de biodiesel durante 1 hr. Los valores de las potencias expuestas en la Tabla 2-15 están referidos a valores comerciales más comunes de resistencias.

Ambas resistencias se ubican en la parte superior de cada equipo respectivamente; para el caso del tanque de biodiesel se escogieron dos resistencias porque las dimensiones de una sola resistencia que proporcione la misma potencia necesaria serían mayores que las dimensiones del equipo.

2.3.4. Análisis económico del proceso.

2.3.4.1. Evaluación preliminar del costo de producción por un litro de biodiesel.

Para establecer el precio por un litro de biodiesel a partir de aceite de ricino se presentan los datos generales de la producción estimada durante un año de operación del reactor, que operaría en una jornada de 8 hrs diarias. Estos datos se presentan a continuación en la Tabla 2-15.

Tabla 2-15 - Datos Generales de la producción de biodiesel de ricino en un año, jornada de 8hrs al día.

PARAMETRO	VALOR	UNIDAD
Capacidad de reactor	78550.2	kg/año
Días de operación al año	360	días/año
Tipo de proceso	Líquido-Líquido	

2.3.4.1.1. Costos de producción.

Para determinar los costos totales de producción se consideran los costos de las materias primas, el costo por mano de obra y costos por servicios industriales. Los costos por materias primas abarcan el costo del aceite de ricino, metanol e hidróxido de potasio con cantidades requeridas de 245.05, 73.52 y 2.42 kg/día respectivamente para cada reactivo.

Los costos por servicios industriales comprenden el gasto energético del sistema de agitación cuya potencia es de 1/4 HP que opera durante 12 horas, el sistema de calentamiento en el que se emplean tres resistencias cuyo consumo energético corresponde a 18.31 kW/día, y la potencia de la bomba de 1/4 HP con un funcionamiento de 30 min al día.

El agua como servicio industrial se utiliza únicamente para lavar el biodiesel y se emplean 1755.865 kg/día de agua.

En la Tabla 2-16 se muestran los costos totales de producción, donde C_Q representa los costos de materias primas y C_L representa los costos de servicios industriales y mano de obra.

Los costos totales de producción se determinaron de la siguiente forma:

$$C_Q + C_L = \text{Costos totales de producción} \quad (2.3)$$

Tabla 2-16 - Costos de producción.

PARÁMETRO	VALOR(\$ PESOS MEXICANOS)
C_Q	452 726.39
C_L	5975.93
Costos totales de producción	458702.32

El detalle de los requerimientos de materias primas y de servicios industriales se detallan en la Tabla 2-17.

Tabla 2-17 - Requerimiento de materias primas y servicios industriales.

PARÁMETRO	VALOR	UNIDAD	PRECIO UNITARIO (\$ PESOS MEXICANOS)	VALOR (\$ PESOS MEXICANOS)
Aceite de ricino	245.05	kg/día	4.68/kg	1146.83
Metanol	73.52	kg/día	1.39/kg	101.97
Hidroxido de potasio	2.45	kg/día	0.40/kg	4.90
Consumo diario de energía eléctrica	36.68	kWh/día	0.10/kWh	3.67
Agua	1755.86	kg/día	0.72/m ³	1.26

El precio por litro de aceite se calculó mediante la ecuación (2.4)

$$\text{\$ por litro de biodiesel} = \frac{\text{Costos totales de producción}}{\text{Produccion anual de biodiesel}} \quad (2.4)$$

El precio que se obtuvo fue de \$ 5.42 por cada litro de biodiesel producido.

CAPÍTULO 3 - SIMULACIÓN DE PROCESOS

La simulación de procesos industriales es el estudio de un proceso o sus partes mediante manipulación de su representación matemática o de su modelo físico ⁽⁵¹⁾. La simulación parte del análisis de procesos industriales. Las utilidades concretas que proporciona la simulación de procesos son:

- mejora la competitividad detectando ineficiencias motivadas por la descoordinación entre secciones de una misma planta,
- estima y realiza análisis de regresión de propiedades físicas,
- predice el comportamiento de un proceso utilizando principios de la ingeniería,
- realiza cálculos de balances de materia y energía y equilibrio químico y entre fases,
- analiza el comportamiento de un sistema y realiza estudios de optimización y sensibilidad,
- permite cambiar las condiciones de operación y analizar los comportamientos,
- estima costos,
- permite generar como salida gráficas o bien tablas de resultados.

3.1. Análisis de procesos industriales.

El análisis de procesos industriales se refiere a la aplicación de métodos científicos al reconocimiento y definición de problemas, así como al desarrollo de procedimientos para su solución. En una forma más concreta, esto implica (1) especificación matemática del problema para la situación física dada, (2) análisis detallado para obtener modelos matemáticos, y (3) síntesis y presentación de resultados para asegurar la total comprensión del problema. El proceso representa una serie real de operaciones o tratamiento de materiales, tal como es contrastado por el modelo, que representa una descripción matemática del proceso real ⁽⁵²⁾.

[Índice](#)

El análisis de procesos industriales comprende un examen global del proceso, de otros procesos posibles, así como de sus aspectos económicos. Se hace resaltar el aspecto económico porque al efectuar una selección de distintos esquemas posibles, los costos constituyen un elemento tan importante que nunca se pueden ignorar. Si se ha de realizar una amplia selección, es preciso conocer los costos de cada proyecto y compararlo con los demás. De esta forma, se pueden estimar los beneficios de cada una de las alternativas con fines comparativos. La estimación de costos para distintos sistemas resulta vital, no solamente porque el ensayo de un nuevo sistema resulta muy costoso sino porque generalmente son numerosos los sistemas competitivos. Sin embargo, a pesar de la importancia de los factores económicos, tienen relevancia también los aspectos fisicoquímicos, ingenieriles y matemáticos ⁽⁵²⁾.

3.2. Valor del análisis y simulación de procesos industriales.

Existen ciertas características de los procesos industriales que las diferencian de otros tipos de industrias, debido esencialmente a que hay una compleja estructura de muchas etapas, cada una de las cuales consta a su vez de numerosos subcomponentes ⁽⁵³⁾.

Las ecuaciones que describen las relaciones entre las variables importantes oscilan desde unas muy sencillas hasta otras muy complicadas. Teniendo en cuenta que interviene un elevado flujo de materiales con un valor económico relativamente alto, se comprende que pequeñas modificaciones en las características de diseño y operación pueden tener una importante repercusión económica ⁽⁵³⁾.

Las características de los subcomponentes del proceso todavía no son, en general, lo suficientemente bien conocidas como para permitir al ingeniero basarse exclusivamente en la teoría para proceder al diseño y control ⁽⁵³⁾. Es por ello que los ingenieros de las industrias de proceso se ocupan en dos

principales tipos de trabajo: la operación de plantas ya existentes y el diseño de plantas nuevas o modificadas.

Por lo que se refiere a la operación de instalaciones, tanto el control como la optimización constituyen las dos funciones más importantes de los ingenieros. Para que el ingeniero pueda desarrollar con eficiencia su trabajo en estos campos debe estar en condiciones de poder realizar un análisis sofisticado del proceso en sí. Será preciso programar los sistemas de cálculo de forma que se puedan combinar las relaciones que describen las partes individuales de la instalación; habrá que evaluar los parámetros básicos de estas relaciones, y, por último, será preciso dar un contenido más cuantitativo a los aspectos cualitativos de los criterios de que se dispone. Por éstas y muchas otras razones con ellas relacionadas, el control y optimización tienen su base fundamental en el análisis de procesos ⁽⁵³⁾.

El segundo tipo de trabajo de los ingenieros, que es el diseño, resulta en cierto modo más difícil. Por supuesto que los datos de la planta real no son conocidos de antemano, y, por esta razón, el ingeniero tiene que utilizar una parte importante de su criterio intuitivo. Por otra parte, cuando se modifican plantas existentes o se diseñan plantas similares a otras ya construidas, el ingeniero puede disponer de una importante experiencia ⁽⁵³⁾.

De lo anteriormente expuesto se llega a la conclusión de que la construcción de modelos matemáticos teóricos o semiteóricos constituye frecuentemente una necesidad preliminar. Tanto el diseño como la operación se pueden facilitar mediante la simulación del proceso o de sus partes. En primer lugar, es muy difícil que la dirección de la empresa permita a los ingenieros introducir arbitrariamente cambios en una instalación que opera satisfactoriamente por el simple hecho de ver

qué es lo que ocurre. Además, los modelos matemáticos de los procesos se pueden manipular mucho más fácilmente que las plantas reales. Por ejemplo, se puede simular la operación fuera de las condiciones o intervalos normales, y también se puede hacer “reventar” la planta con el fin de encontrar las condiciones de operación prohibidas.

3.3.Ventajas del análisis y simulación de procesos industriales.

Desde un punto de vista más general, el análisis y simulación de procesos industriales presentan las ventajas que se señalan a continuación ⁽⁵⁴⁾.

1. Experimentación económica. Es posible estudiar procesos existentes de una forma más rápida, económica y completa que en la planta real. La simulación puede aumentar o reducir el tiempo real de una forma análoga a como una cámara cinematográfica acelera o retarda las imágenes; de esta forma se puede observar más fácilmente la operación del sistema ⁽⁵⁴⁾.
2. Extrapolación. Con un modelo matemático adecuado se pueden ensayar intervalos extremos de las condiciones de operación, que pueden ser impracticables o imposibles de realizar en una planta real. También es posible establecer características de funcionamiento ⁽⁵⁴⁾.
3. Estudio de conmutabilidad y evaluación de otros planes de actuación. Se pueden introducir nuevos factores o elementos de un sistema y suprimir otros antiguos al examinar el sistema con el fin de ver si estas modificaciones son compatibles. La simulación permite comparar distintos diseños y procesos que todavía no están en operación y ensayar hipótesis sobre sistemas o procesos antes de llevarlos a la práctica ⁽⁵⁴⁾.

4. Repetición de experimentos. La simulación permite estudiar el efecto de la modificación de las variables y parámetros con resultados reproducibles. En el modelo matemático se puede introducir o retirar a voluntad un error, lo cual no es posible en la planta real ⁽⁵⁴⁾.
5. Control de cálculo. La simulación constituye una importante ayuda material para el estudio de los sistemas de control con lazos abiertos y cerrados ⁽⁵⁴⁾.
6. Ensayo de sensibilidad. Se puede ensayar la sensibilidad de los parámetros de costos y los parámetros básicos del sistema; por ejemplo, un incremento de un 10% en la velocidad de alimentación podrá tener, según los casos, un efecto mínimo o un efecto muy importante sobre el funcionamiento de la instalación ⁽⁵⁴⁾.
7. Estudio de la estabilidad del sistema. Se puede examinar la estabilidad de sistemas y subsistemas frente a diferentes perturbaciones ⁽²⁶⁾.

Por estas razones, se puede concluir que el análisis de procesos constituye un elemento muy importante para tomar una decisión más científica y responsable a nivel industrial.

3.4. Ejemplos de aplicaciones practicados industrialmente.

Un breve examen de bibliografía revela numerosos ejemplos en los que se pone de manifiesto la utilidad práctica del análisis de procesos.

Un ejemplo anterior de Woods describe la optimización de los sistemas de control en una columna de fraccionamiento de monoetilenglicol ⁽⁵⁵⁾. En este caso no se utilizó un modelo matemático como tal, sino relaciones estrictamente empíricas. La columna era perturbada mediante una entrada de escalón con el fin de obtener sus características dinámicas. El ahorro conseguido se estimó en unos 1750 dólares anuales.

Finalmente, se presenta un ejemplo descrito por Peiser y Grover ⁽⁵⁶⁾. Los experimentos sobre las dificultades de operación en una torre de fraccionamiento, originadas por un deficiente control del componente más ligero en el producto de colas. También se producía perturbación procediendo a la inundación de la torre. Los habituales cálculos de estado estacionario no arrojaron ninguna luz sobre estos problemas, y, por esta razón, se procedió a efectuar un análisis dinámico, incluyendo los aspectos hidrodinámicos de los platos. Mediante simulación de la torre con el modelo se encontraron y corrigieron las dificultades con modificaciones de diseño relativamente sencillas. Se encontró que después, la columna operaba satisfactoriamente.

3.5. Principios generales del análisis de procesos industriales.

Para planificar, organizar, evaluar y controlar los complejos procesos de la moderna tecnología es preciso conocer los factores fundamentales que influyen en el funcionamiento del proceso. Una forma de conseguir esto consiste en construir una réplica real, a pequeña escala, del proceso y efectuar cambios en las variables de entrada mientras se observa el funcionamiento del proceso. Una técnica de este tipo no solamente lleva tiempo y resulta cara, sino que además puede resultar imposible de llevar a cabo en la práctica. Con frecuencia resulta mucho más conveniente y

económico emplear (hasta donde sea posible) un método de representaciones conceptuales del proceso. Este hecho recibe el nombre de “construcción del modelo”⁽⁵⁷⁾.

Para un proceso y un problema determinados, el analista trata de establecer una serie de relaciones matemáticas, juntamente con las condiciones límite, que son isomórficas con las relaciones entre las variables del proceso. Debido a la complejidad de los procesos reales y las limitaciones matemáticas, el modelo desarrollado no deja de ser siempre altamente idealizado y generalmente sólo representa con exactitud unas pocas propiedades del proceso. El primer modelo es con frecuencia sencillo, pero poco realista. Tomando como base este primer modelo, el analista intenta encontrar sus principales deficiencias y construir otro modelo, que corrija las deficiencias seleccionadas y que al mismo tiempo siga siendo lo suficientemente sencillo para su tratamiento matemático. El ingeniero ensaya distintos modelos antes de encontrar uno que represente satisfactoriamente aquellos atributos particulares del proceso que tienen interés. El ensayo de los modelos es caro pero la construcción de procesos a pequeña o gran escala resulta todavía más costosa⁽⁵⁷⁾.

Es evidente que la representación conceptual de un proceso real no puede abarcar todos los detalles del proceso, a pesar de los avances de las modernas técnicas de cálculo y de los métodos del análisis matemático. Tal como se ha indicado, solamente se pueden determinar algunos atributos y relaciones del sistema, especialmente aquellos que son fáciles de medir y tienen importancia desde el punto de vista de su efecto sobre el proceso. Por consiguiente, el analista está interesado en el desarrollo de modelos de procesos que pueden ser fácilmente manipulados, que sirven para un elevado número de variables e interrelaciones y que tienen una cierta seguridad de representar el proceso físico real con un razonable grado de confianza⁽⁵⁷⁾.

La estrategia general del análisis de procesos complejos sigue un camino relativamente bien definido, que consta de las siguientes etapas⁽⁵⁷⁾.

1. Formulación del problema y establecimiento de objetivos y criterios; delineación de las necesidades de operación.
2. Inspección preliminar y clasificación del proceso con el fin de descomponerlo en subsistemas (elementos).
3. Determinación preliminar de las relaciones entre subsistemas.
4. Análisis de las variables y relaciones para obtener un conjunto tan sencillo y consistente como sea posible.

Cuando el proceso que se ha de evaluar no se puede ensayar en una forma totalmente operacional (debido al coste, tiempo, riesgo, etc.), la base de evaluación debe desplazarse hacia ensayos de algunas aproximaciones del sistema, estudios en planta piloto, o bien los ensayos se pueden llevar a cabo modificando las condiciones de operación del proceso real. Tales simulaciones dan lugar a nuevos problemas.

3.6. Simuladores comerciales.

Entre los simuladores comerciales se encuentran ASPEN PLUS, HYSYS, DESIGN, PROII, etcétera, mismos que emplean modelos matemáticos en el desarrollo de los cálculos.

Los modelos matemáticos son el elemento esencial de un simulador de procesos como las leyes de conservación, termodinámica y restricciones de control y diseño. Los sistemas de ecuaciones algebraicas y diferenciales dan forma al modelo matemático del proceso completo.

La resolución en los simuladores comerciales parte de ⁽⁵²⁾

- un modelo secuencial modular basado en subrutinas de cálculo para cada unidad de proceso, cálculo de variables de salida en función de las de entrada y un procedimiento iterativo (ciclos).
- un método orientado a ecuaciones de resolución simultánea.
- un método modular simultáneo con ventajas de los métodos anteriores, implicando sistemas de ecuaciones simplificados y modelos ingenieriles aproximados o representaciones lineales de los modelos rigurosos.
- propiedades físicas, termodinámicas y de transporte.
- elección del modelo con intervalos específicos de condiciones de acuerdo a los tipos de sustancias.

También se toman en consideración los siguientes criterios: la naturaleza de los componentes (polaridad), idealidad o no idealidad de la mezcla; intervalo de composición, temperatura y presión y tipo de aplicación (equilibrio Vapor-Líquido, Líquido-Líquido, una fase, etc).

3.7. Métodos termodinámicos.

Existe dentro del software del simulador una serie de métodos y sus aplicaciones varían de acuerdo a las características de las especies involucradas, como se muestra en la Tabla 3-1 y Tabla 3-2.

Tabla 3-1 - Aplicación de ecuaciones de estado y modelos de coeficientes de actividad.

Situación	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUA	UNIFAC
Binarios L-V	A	A	A	A	A	A
Multicomponentes L-V	AL	AL	A	A	A	A
Azeótropos	A	A	A	A	A	A
Equilibrios L-L	A	A	NA	A	A	A
Sistemas diluidos	?	?	A	A	A	A
Extrapolación	?	?	B	B	B	B
A: aplicable	NA: no aplicable	AL: aplicación limitada		B: buena	?: cuestionable	

Tabla 3-2 - Modelos de ecuaciones de estado y modelos de coeficientes de actividad.

MODELOS DE ECUACIONES DE ESTADO	MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD
Ley de gas ideal	Electrolitos NRTL
Lee-Kesler(LK)	Lory-Huggins
Lee-Kesler-Plocker	NRTL
Peng-Robinson(PR)	Uniquac
Peng-Robinson-Tryje k-vera(PSRV)	Unifac
Redlich-Kwong (RK)	Van Laar
Redlich-Kwong-Soave (RKS)	Wilson
API-Soave-Redlich-Kwong(API-SRK)	Margules
RKS o PR con regla de mezclado	Pitzer
Huron-Vidal-2 modificada(MHV)	
RKS o PR con reglas de mezclado de Wong-Sandler (WS)	METODOS ESPECIALES
RKS o PR con funcion alfa de Boston-Mathias	BraunK-10
RKS predictor (PRKS)	Chao-Seader
Sanchez-Iacambe para polimeros	Grayson-Streed
Hayden-O'Connell	Kent-Eisenberg
Benedict-Webb-Rubin (BWR)-Lee-Starling	Aminas
Schwartzentruber-Renon	Tablas de vapor

3.8. Simulador ASPEN PLUS®.

El simulador comercial ASPEN PLUS es una herramienta de modelado de procesos. Es líder en el mercado para el diseño conceptual, la optimización y monitoreo del desempeño para la industria química, polímeros, productos químicos de especialidad, metales, minerales y la industria eléctrica de carbón. ASPEN PLUS es un elemento central de Aspen Tech aplicaciones Ingeniería de Procesos.

Aspen Plus incluye la mayor base de datos mundial de componentes puros y los datos de fase de equilibrio para los productos químicos convencionales, electrolitos sólidos y polímeros. Actualización periódica de los datos de los EE.UU. por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) que asegura el acceso fácil a los mejores datos experimentales de propiedades, permitiendo a los ingenieros de procesos salvar meses de esfuerzo en el desarrollo de modelos de procesos químicos. AspenTech y NIST han obtenido el prestigioso R&D 100 Award para la innovación de software en el reconocimiento de la importancia y el impacto en las industrias químicas de procesamiento.

ASPEN (Advance System for Process Engineering) desarrollado por Aspen Technology, Inc. es flexible y fácil de usar; emplea los algoritmos de cálculo siguiente: método secuencial modular y método orientado a ecuaciones.

ASPEN PLUS permite:

- Realizar regresión de datos experimentales.
- El diseño preliminar de los diagramas de flujo usando modelos de equipos simplificados.

[Índice](#)

- Realizar balances de materia y energía rigurosos usando modelos de equipos detallados.
- Dimensionar piezas clave de los equipos.

Este programa determina propiedades termofísicas con base en:

- Bases de datos de componentes puros y específicos de cualquier aplicación.
- Sistemas de estimación para constantes de propiedades.
- Bases de datos para parámetros de interacción binaria.
- Sistemas de regresión de datos.
- Sistemas para electrolitos.

También permite el empleo de herramientas como:

- El análisis de convergencia: rotura de ciclos, secuencia de soluciones.
- Incluye Fortran y Excel. Acceso a Visual Basic.
- Análisis de sensibilidad: variaciones debidas a cambios introducidos.
- Caso de estudio para simular con varias entradas.
- Especificaciones de diseño para el cálculo automático de condiciones de operación.
- Optimización para maximizar rendimientos, consumo de energía, pureza, etcétera.

Debido a estas características ASPEN PLUS ha sido seleccionado para llevar a cabo el presente trabajo.

**CAPÍTULO 4 - SIMULACIÓN DE PRODUCCIÓN DE
BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE RICINO.**

4.1. Descripción del proceso de producción de biodiesel.

Las etapas de mezclado, reacción y separación del proceso de producción de biodiesel se muestran en la Figura 4.1.

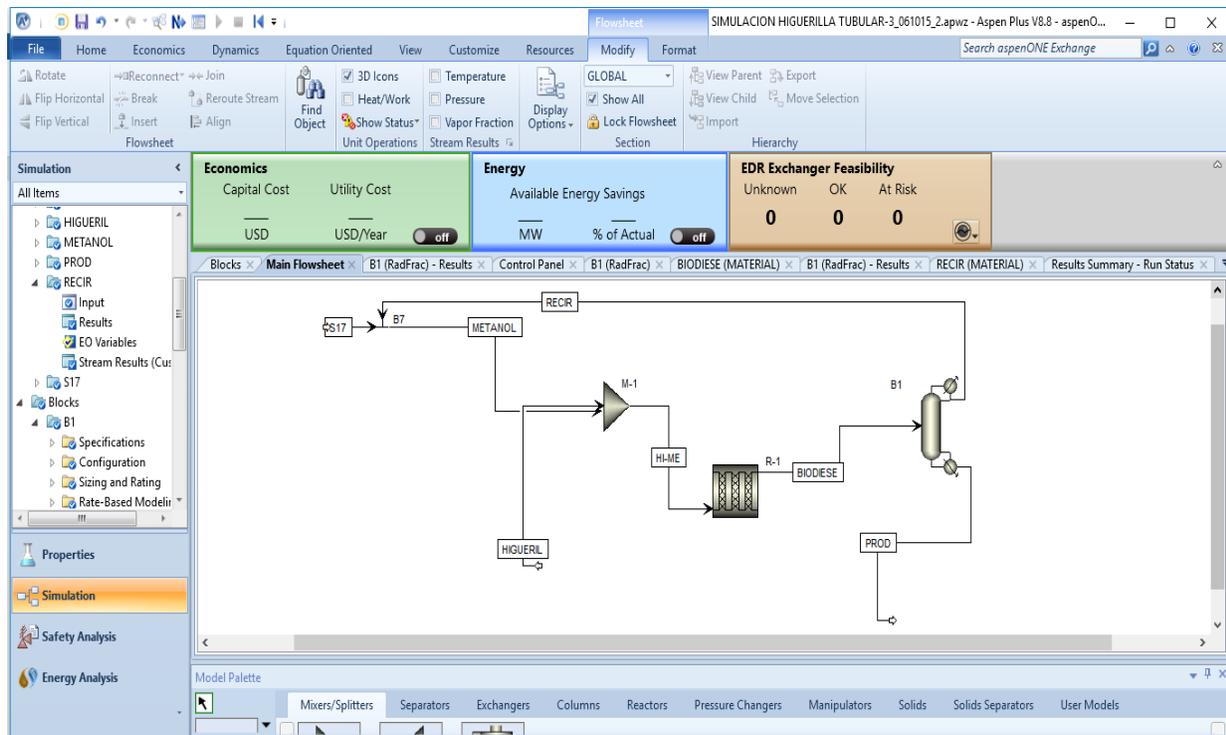


Figura 4.1 - Descripción del diagrama de flujo de proceso.

El proceso comienza con la alimentación de aceite vegetal y metanol, los cuales se mezclan en el mezclador M-1.

La mezcla se alimenta al reactor R-1, el cual opera a una presión cercana a la atmosférica y una temperatura normalmente por debajo del punto de ebullición del metanol (aproximadamente 60 °C en la Ciudad de México, esto es a 585 mmHg). En este reactor se logran conversiones de aceite vegetal en ésteres cercanas al 90%.

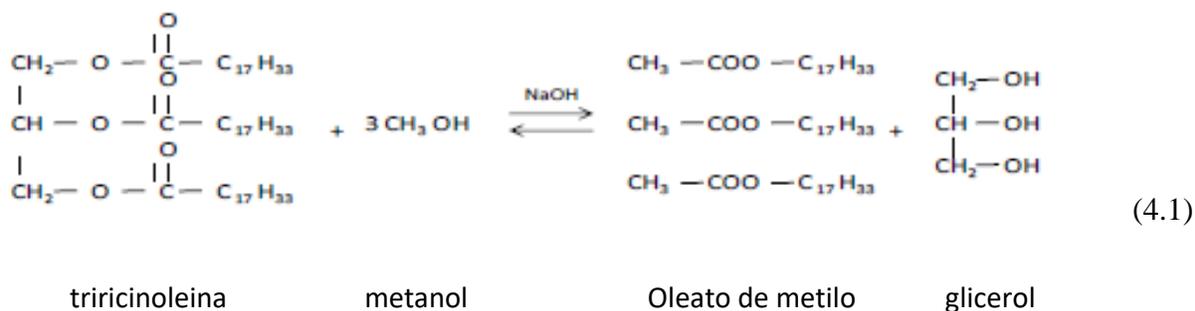
Por razones económicas es importante recuperar el metanol en exceso. Esto se lleva a cabo en la columna de destilación B-1. El destilado de esta columna consiste en una mezcla rica en metanol. El producto de fondo de B-1, que contiene biodiesel, glicerol, triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos.

La fase rica en FAME (por sus siglas en inglés Fatty Acid Methyl Ester) o también es llamado éster metílico se envía a una columna de destilación T-1. Con la cual se recupera biodiesel con una alta pureza, cercana al 98% peso. El residuo de esta columna es una mezcla de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos (aceite). La mezcla de glicéridos se puede reutilizar como carga al proceso.

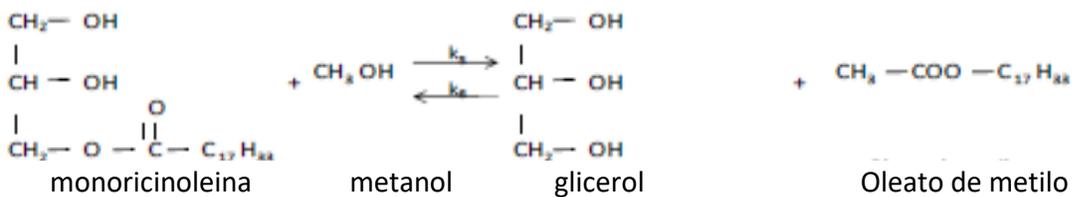
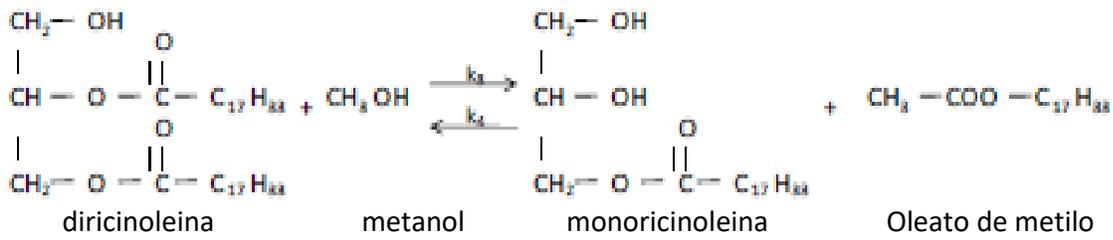
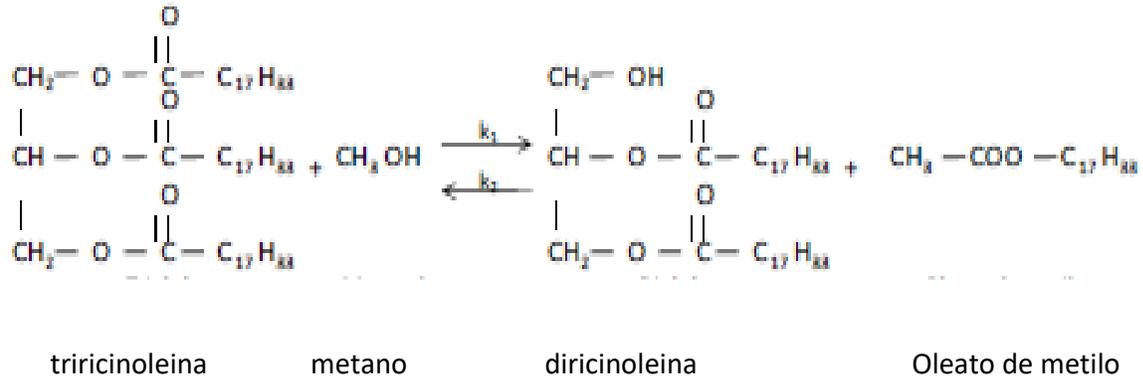
4.2. Química del proceso.

Como anteriormente se explicó, el biodiesel se puede obtener por medio de la transesterificación de aceite vegetal con metanol en presencia de catalizador alcalino.

La reacción global de transesterificación usando triricinoleína y metanol para producir oleato de metilo y glicerol es la reacción (4.1)



Esta reacción se lleva a cabo realmente en forma secuencial por medio de los pasos siguientes:



Inicialmente un mol de triricinoleína reacciona con metanol en presencia de un catalizador alcalino (KOH), produciendo un mol de diricinoleína y una mol de oleato de metilo. Como la reacción es reversible la diricinoleína en presencia de metanol en exceso produce moricinoleína y una segunda mol de oleato de metilo. Finalmente, la moricinoleína con metanol reaccionan para producir un mol de glicerol y una tercera mol de oleato de metilo. Estas tres reacciones son las que se consideran para la obtención del modelo cinético.

4.3. Cinética del proceso.

Para la simulación la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de ricino se basa en el modelo cinético obtenido previamente por Nouredini y Zhu⁽⁵⁹⁾. El valor de los parámetros cinéticos se muestra en la Tabla 4-1. Los valores de las constantes de reacción (k) se obtuvieron a una temperatura de 60 °C usando como catalizador KOH en concentración de 1.0% peso con respecto al peso de aceite alimentado. El alcohol utilizado fue metanol con una relación molar 6:1 mol/mol de aceite.

Las ecuaciones para la velocidad de reacción son las siguientes:

$$\frac{dC_{triglicerido}}{dt} = -k_1[T][A] + k_2[E][D]$$

$$\frac{dC_{diglicerido}}{dt} = k_1[T][A] - k_2[E][D] - k_3[D][A] + k_4[E][M]$$

$$\frac{dC_{monoglicerido}}{dt} = k_3[D][A] - k_4[E][M] - k_5[M][A] + k_6[E][G]$$

$$\frac{dC_{Ester}}{dt} = k_1[T][A] - k_2[E][D] + k_3[D][A] - k_4[E][M] + k_5[M][A] - k_6[E][G]$$

$$\frac{dC_{Metanol}}{dt} = -k_1[T][A] + k_2[E][D] - k_3[D][A] + k_4[E][M] - k_5[M][A] + k_6[E][G]$$

Tabla 4-1 - Energías de activación y constantes de velocidad de reacción de aceite de ricino a 60 °C.

Constantes [L/mol.seg]		Energía de activación [cal/mol]	
Primera reacción			
K1	125.69	E1	2691.00812
K2	0.884912	E2	2081.95182
Segunda reacción			
K3	132099.143	E3	4260.61393
K4	11513.3047	E4	3863.64505
Tercera reacción			
K5	10437.5844	E5	3435.6971
K6	6.5505857	E6	2310.32311

4.4. Estimación de propiedades termodinámicas.

ASPEN PLUS V8.8 tiene incorporados métodos comunes como: Van Laar, Margules, Wohl, Redlich and Kister, Scatchard and Hamer, Bonham, Black, Wilson, NRTL, ASOG, UNIQUAC y UNIFAC⁽⁸⁰⁾. Los últimos cinco métodos son los más difíciles de utilizar, pero los resultados obtenidos son más precisos en la obtención de datos termodinámicos de los componentes. Sin embargo, no todos los datos termodinámicos necesarios para este trabajo son incluidos.

El aceite de ricino consiste en 89.5% de ácido ricinoleico, 3.0% de ácido oleico, 4.2% ácido linoleico, 1.0 % ácido palmítico, 0.7% ácido dihidroxiestearico, 1.0% ácido esteárico, 0.3% ácido linolenico y 0.3 ácido araquidico. Aunque la mayoría de los triglicéridos en el aceite de ricino se componen de ácido ricinoleico y oleico, sólo el ácido ricinoleico (triricinoleina $C_{57}H_{104}O_9$) forma parte de la base de datos termodinámicos disponibles en el software de simulación ASPEN PLUS V8.8. El ácido triricinoleina es una molécula de triglicéridos que se compone de tres cadenas de ácido ricino. Por ello en la simulación el aceite de ricino se representa por triricinoleina.

Para poder especificar los compuestos triricinoleina, diricinoleina y monoricinoleina, es necesario elaborar sus estructuras empleando el software CHEM OFFICE. Estas estructuras se guardan con la extensión *.mol y posteriormente se importan a ASPEN PLUS V8.8.

Una vez incluidas las moléculas en el simulador, sus propiedades termodinámicas se estiman con el método de UNIFAC, que es un método de contribución de grupos.

El modelo UNIFAC (UNiversal Functional Activity Coefficient) proporciona los mejores resultados en la predicción del equilibrio Líquido-Vapor para sistemas no ideales y no electrolíticos. Como método de referencia se utilizó el método NRTL.

4.5. Lista de equipos.

Para llevar a cabo la simulación consideramos las condiciones de los equipos a utilizar.

Tabla 4-2 - Lista de equipos.

CANTIDAD	NOMENCLATURA	EQUIPO	CARACTERÍSTICAS
1	R-1	Reactor Tubular	tubo de 2 pulgadas de diámetro interior, longitud de 25 mts, espesor de pared 0.109 pulgadas, capacidad 50.5litros
1	B-1	Torre de rectificación	Altura de 4.10 metros. Diámetro de 0.22 metros. Número de platos 17. Distancia entre platos de 0.152 metros. Relación de reflujo mínima calculada= 2.56 Acero inoxidable.

4.6. Datos para la simulación del proceso.

Es importante resaltar que durante toda la explicación referente a la simulación de dicho proceso se referirá a FAME por sus siglas en inglés Fatty Acid Methyl Éster o con sinónimos como “metil éster”, “éster”; en los respectivos balances de materia el FAME está representado por la corriente de éster.

4.7. Alimentación.

El diagrama que representa la sección de mezclado se muestra a continuación:

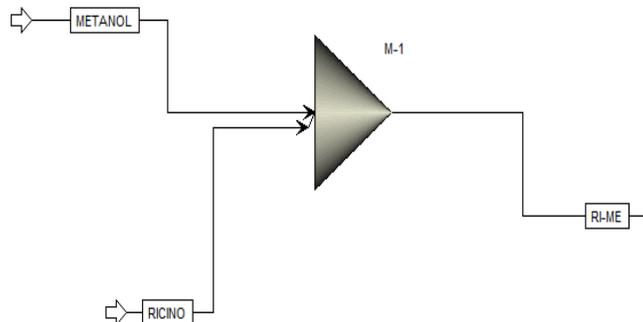


Figura 4.2 - Sección de mezclado.

En esta etapa el metanol y aceite vegetal se alimentan en una relación molar estequiométrica (6:1, respectivamente).

Experimentalmente se ha observado que la conversión de aceite en biodiesel con un catalizador alcalino se lleva a cabo en un periodo desde 30 minutos hasta 2 horas, a temperaturas cercanas a 60 °C. Por ello, en este trabajo se consideran el tiempo de residencia en el reactor tubular de una hora. Con el reactor disponible con una capacidad de 50.5 litros, el intervalo estudiado del flujo de corriente de alimentación fue de 0.847 L/min, considerando una capacidad al 85% de volumen del reactor.

Tabla 4-3 - Datos de alimentación.

COMPUESTO	TEMPERATURA	PRESIÓN
RICINO	25°C	1 ATMÓSFERA
METANOL	25°C	1 ATMÓSFERA

4.8. Sección de reacción.

La etapa de reacción está constituida por un reactor tubular como se muestra a continuación:

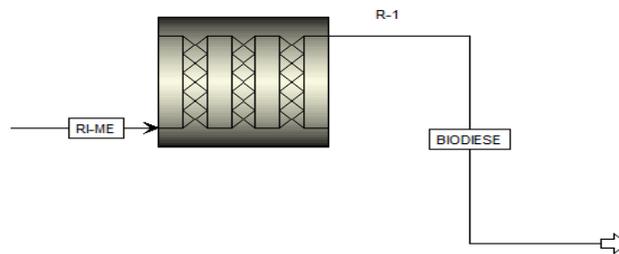


Figura 4.3 - Sección de reacción.

Los datos para el reactor se muestran en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4 - Datos especificados para los reactores.

Equipo	R-1
Presión	1 Atmósfera
Temperatura	60 °C
Fases de reacción	líquido-líquido
Espacio tiempo	60 minutos.

Además, se ingresan las respectivas reacciones y las constantes de velocidad de reacción antes mencionadas.

4.9. Recuperación de metanol.

El exceso de metanol se recupera y recircula a la sección de reacción, aprovechando que la volatilidad del metanol es mayor que la de los demás componentes. El punto de ebullición del metanol es 65°C a 1 atmósfera de presión, mismo que está por debajo del punto de ebullición del Oleato de metilo (aproximadamente 320 °C a 1 atmósfera de presión) y del glicerol (300 °C a 1 atmósfera de presión).

En la Figura 4.4 se observa la sección de recuperación de metanol y las corrientes que involucra:

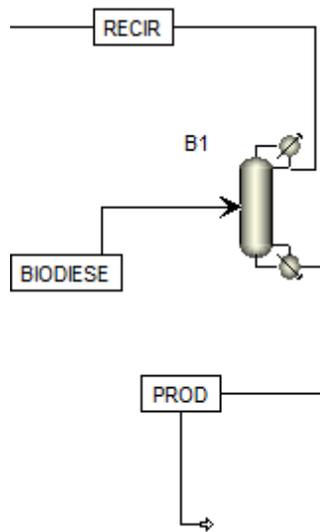


Figura 4.4 - Sección de recuperación de metanol.

En la Tabla 4-5 se presentan las especificaciones básicas para la columna de destilación B-1:

Tabla 4-5 - Datos especificados para B-1.

Datos	
Tipo de cálculos	Equilibrio
Número de etapas reales	19
Condensador	Total
Reboiler	Kettle
Fase	Líquido-Vapor
Etapas de alimentación	7
Presión	1 atmósfera

4.10. Resultados de la simulación.

Los resultados que a continuación se muestran representan los valores óptimos de las diferentes variables (flujo de alimentación, relaciones de reflujo mínimo, grados de pureza de biodiesel, glicerol y metanol), que se han obtenido con el objetivo de conseguir un producto de alta calidad a un menor costo. Primero se muestran los resultados de las diferentes corrientes y posteriormente los resultados de los equipos.

4.11. Corrientes.

La Tabla 4-6 muestra los resultados de las corrientes de la simulación partiendo de las alimentaciones frescas de triricinoleína de 35.4179 kg/h y de metanol de 3.8450 kg/h (alimentaciones molares estequiométricas de 0.04 kmol/h de triricinoleína y 0.12 kmol/h de metanol). Con una producción posterior a la etapa de reacción de 34.2633 kg/h de oleato de metilo (éster) y 3.4972 kg/hr de glicerol. Además de mostrar las propiedades de presión y temperatura de cada corriente.

Tabla 4-6 - Flujos máxicos de las corrientes de proceso.

Compuestos	METANOL [kg/h]	RICINO [kg/h]	RI-ME [kg/h]	BIODIESEL [kg/h]	RECIR [kg/h]	PROD [kg/h]
Triricinoleina	0.0	35.4179	35.4179	0.7069	0.0	0.7069
Dirinoleina	0.0	0.0	0.0	0.5065	0.0	0.5065
Monoricinoleina	0.0	0.0	0.0	0.1467	0.0	0.1466
Ester	0.0	0.0	0.0	34.2633	0.0	34.2632
Glicerol	0.0	0.0	0.0	3.4972	0.0	0.0
Metanol	3.8450	0.0	3.8450	11.6773	11.5351	0.0
Agua	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	3.8450	35.4179	36.2629	50.7982	11.5351	35.6232
Presión (atm)	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.9
Temperatura (°C)	25	25	25	60	63.58	150.0

4.12. EQUIPOS.

4.12.1. Sección de reacción.

Tabla 4-7 - Resultados de R-1.

VARIABLE	CANTIDAD	UNIDADES
Temperatura	60	°C
Calor requerido	-391.2739	cal/seg
Volumen	49.08	L
Fase líquida	49.08	L
Tiempo de residencia	60.24	minutos

4.13. Flujo de carga al reactor.

Inicialmente se estudió el flujo de alimentación al proceso, mismos que fueron sometidos a un análisis limitado por la capacidad del reactor con el que se cuenta en la planta piloto; además, considerando la regla heurística que enuncia como sigue: “El volumen apropiado del líquido en un reactor tubular, debe tener una altura igual a la longitud del diámetro del recipiente”⁽⁵⁸⁾. Por ello se considera un máximo volumen de llenado del 80%.

Los reactores usados en el presente trabajo tienen una altura de 0.90 metros y un diámetro interno de 0.76 metros. Esto cual representa un volumen de 49.08 litros. Este análisis se realizó haciendo modificaciones en las alimentaciones considerando una relación molar estequiométrica de 6:1 de alimentación fresca metanol/triricinoleína y un espacio tiempo de 60 minutos. El intervalo estudiado del flujo de corriente de alimentación de triricinoleína fue de 35.4179 kg/h.

4.14. Diseño de un reactor tubular

Este tipo de reactor se construye con solo un tubo continuó o con varios tubos en paralelo. Los reactivos penetran por un extremo del reactor y el producto sale por el otro, con una variación continua en la composición de la mezcla de reacción entre estos dos puntos. La transferencia de calor hacia el reactor o desde este, se logra por medio de una camisa o diseño de tubos y carcasa. Los tubos del reactor pueden estar empacados con gránulos de catalizador o sólidos inertes. El reactor tubular tiene aplicación en casos en lo que es indeseable el retro mezclado de la mezcla reaccionante en la dirección del flujo.

Definiremos el tiempo espacial como el lapso transcurrido para procesar un volumen de alimentación al reactor en condiciones específicas. Dicho de otra manera, un tiempo espacial de 1.5 horas implica que se necesitan 1.5 horas para procesar un volumen de alimentación al reactor en condiciones conocidas.

Para nuestro caso utilizaremos las siguientes ecuaciones.

$$\tau = \frac{V}{G} \quad (4.1)$$

$$V = \frac{\pi}{4} * D^2 * L \quad (4.2)$$

donde:

τ = Espacio tiempo
 D = Diámetro interno del tubo
 L = Longitud del tubo
 V = Volumen
 G = Gasto

Sustituyendo la ecuación 4.1 en la ecuación 4.2 obtenemos lo siguiente:

$$\tau = \frac{\frac{\pi}{4} * D^2 * L}{Gasto} \quad (4.3)$$

Para obtener la longitud del tubo se despeja de la ecuación 4.3, queda de la siguiente forma

$$L = \frac{4 * Gasto * \tau}{D^2 * \pi} \quad (4.4)$$

Pero se sabe que la reacción de transesterificación se realiza en 60 minutos. Se obtuvo además como resultado en la simulación en Aspen Plus un diámetro de 2 pulgadas de diámetro interno óptimo, y la longitud resultó ser de 25 metros, a calcular el volumen del reactor tubular:

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 = \frac{\pi}{4} (2.0 * 2.54/100)^2 = 0.0020268 \text{ m}^2 * 25 \text{ m} = 0.0505 \text{ m}^3 * 1000 \frac{\text{litros}}{\text{m}^3} = 50.5 \text{ litros}$$

De la ecuación 4.1, obtenemos el gasto (lts/min):

$$\tau = \frac{\text{Volumen}}{\text{Gasto}} = 60 \text{ minutos} = \frac{50.5 \text{ litros}}{\text{Gasto}}$$

Despejando el gasto de la ecuación anterior se tiene

$$G = \frac{50.5 \text{ litros}}{60 \text{ minutos}} = 0.8416 \text{ litros/minuto}$$

Los datos que se obtuvieron experimentalmente sirvieron como base para el diseño de un reactor tubular de 50.5 L de capacidad, para producir. Además, estos datos permitieron determinar las condiciones de operación con las cuales el rendimiento era mayor.

Para producir un lote de producto, se necesitan aproximadamente 60 minutos, luego de lo cual se deja que las fases formadas decanten y se separen. Transcurrido este tiempo se separa la fase glicérica, el biodiesel se lava por cinco ocasiones, se retira la fase acuosa y el biodiesel se seca para eliminar el agua restante.

Para el proceso de producción es necesario diseñar un tanque mezclador, donde se mezclarán el catalizador y el metanol para formar metóxido que después será incorporado al aceite para dar lugar a la reacción de transesterificación.

4.15. Dimensionamiento del reactor tubular.

Para el dimensionamiento del reactor se consideró similitud geométrica, cinética y dinámica respecto al reactor utilizado en el laboratorio, es decir que las dimensiones sean proporcionales y tenga similares condiciones hidráulicas.

4.15.1. Dimensiones del reactor a escala de laboratorio.

H_{exp} = Altura del reactor a escala de laboratorio = 25 m.

D_{exp} = Diámetro del reactor a escala de laboratorio = 0.0508 m.

El volumen sobre el cual se realizó el dimensionamiento corresponde únicamente a la parte cilíndrica del reactor, por lo que el volumen de las tapas y fondo se toma como factor de seguridad y como espacio libre de la cabeza. El material de construcción del reactor es acero inoxidable AISI304, debido a que se trabajan con soluciones básicas.

4.15.2. Determinación de la presión hidrostática.

$$P_H = \rho_m * g * h_m \quad (4.5)$$

donde:

ρ_m = Densidad de la mezcla

g = gravedad

h_m = Nivel del liquido del reactor

$$P_H = 1475.37 \frac{kg}{m^3} * 9.8 \frac{m}{s^2} * 25 m = 362 kPa$$

4.15.3. Determinación de la presión de vapor del metanol a 60 °C.

Se determinó la presión de vapor del metanol a la temperatura de reacción mediante la relación de Antoine⁽⁸⁷⁾:

$$\log Pv = A - \frac{B}{C+T} \quad (4.6)$$

donde:

Pv = presión de vapor

T = Temperatura

Las constantes de la ecuación de Antoine para el metanol son:

$$A = 5.20277$$

$$B = 1580.08$$

$$C = 239.5$$

$$\log P_v = 5.20277 - \frac{1580.08}{239.5 + 60}$$

$$P_v = 1.13 \text{ bar} = 1136 \text{ kPa}$$

$$\text{Presión interna} = P_h + P_v = 362 + 1136 = 1498 \text{ kPa}$$

El valor de la presión interna es menor que el valor recomendado en bibliografía por lo que se asumirá una presión de diseño de 1498 kPa, y se utilizará un factor de seguridad del 10% del valor de la presión de diseño (Megysey, 1992, p.15) ⁽³⁹⁾.

$$P_D = \text{Presión de Diseño} = 1.1 * 1498 \text{ kPa} = 1647.8 \text{ kPa}$$

$$P_D = \text{Presión de Diseño} = 1.648 \text{ N/mm}^2$$

4.15.4. Cálculo del espesor mínimo para el reactor.

Para cálculo del espesor se utilizó la relación descrita en Sinnott, R. (2005, p.815) ⁽⁶⁰⁾.

$$e = \frac{P * D_{rx}}{2Jf - P} \quad (4.7)$$

donde:

e=espesor de pared, mm

P = presión interna diseño, en N/mm²

J = eficiencia de la junta

f = esfuerzo del material, en N/mm²

D_{rx} = diámetro interno del reactor, en mm

El material de construcción seleccionado es acero inoxidable 304, debido a que presenta una adecuada resistencia química a los reactivos con los cuales va a estar en contacto. El valor del esfuerzo del material depende de la temperatura. En el proceso de transesterificación la temperatura de reacción no supera los 60 °C, por seguridad entonces se tomó un valor de esfuerzo para una temperatura de 200 °C.

Para juntas a tope hechas por doble cordón de soldadura corresponde una eficiencia de 0.85.

El margen de corrosión será de aproximadamente 2 mm (Megysey, 1992, p.15)⁽³⁹⁾.

$$e = \frac{1.648 * 50.8}{2 * 0.85 * 115 - 1.648}$$
$$e = 0.43186 \text{ mm}$$

4.15.5. Determinación de la potencia para la resistencia eléctrica.

Para determinar la potencia necesaria para precalentar el aceite y elevar su temperatura hasta la temperatura de reacción se determina de acuerdo a la siguiente relación:

$$Q_{re} = m_{ac} C p_{ac} (T_i - T_f) \quad (4.8)$$

donde:

Q_{re} = calor de la reacción para calentamiento

m_{ac} = masa del aceite

$C p_{ac}$ = capacidad calorífica del aceite

T_i = temperatura inicial

T_f = temperatura final

La capacidad calorífica se determinó de acuerdo a la siguiente relación para aceites vegetales:

$$C p_{ac} = \frac{0.5}{\sqrt{d_{ac}}} + 0.007(T - 15) \quad (4.9)$$

d_{ac} = densidad del aceite

Para la determinación de la potencia necesaria de calentamiento durante el proceso de transesterificación se asume que el aceite ingresa al proceso a 18 °C, se calienta hasta 30 °C en 30 minutos y se lleva a la temperatura de reacción de 60 °C durante 60 minutos. Para la determinación del calor necesario se calculó la capacidad calorífica media entre cada una de las temperaturas indicadas, tal como se indica a continuación:

Para 18°C y 30°C

$$Cp_{ac} = \frac{\left[\frac{0.5}{\sqrt{0.961}} + 0.007(18 - 15) \right] + \left[\frac{0.5}{\sqrt{0.961}} + 0.007(30 - 15) \right]}{2} = 0.57 \frac{cal}{g^{\circ}C}$$

$$Cp_{ac} = 0.57 \frac{cal}{g^{\circ}C} = 2.40 \frac{kJ}{gK}$$

Para 30°C y 60°C

$$Cp_{ac} = \frac{\left[\frac{0.5}{\sqrt{0.961}} + 0.007(60 - 15) \right] + \left[\frac{0.5}{\sqrt{0.961}} + 0.007(30 - 15) \right]}{2} = 0.72 \frac{cal}{g^{\circ}C}$$

$$Cp_{ac} = 0.72 \frac{cal}{g^{\circ}C} = 3.01 \frac{kJ}{gK}$$

4.15.6. Determinación de la potencia de calentamiento para el precalentamiento.

$$Q_{re} = m_{ac} Cp_{ac} (T_i - T_f)$$

$$Q_{re} = 42000 * 2.40 \frac{kJ}{gK} (30 - 18) = 100812 kJ$$

$$Q_{re} = \frac{100812 kJ}{30 \text{ min}} = 3360.4 \text{ kW}$$

4.15.7. Determinación de la potencia de calentamiento para la reacción.

$$Q_{re} = 42000 * 3.01 \frac{kJ}{gK} (50 - 30) = 25284000 kJ$$

$$Q_{re} = \frac{25284000 kJ}{60 \text{ min}} = 42140 \text{ kW}$$

En la Figura 4.5 y Figura 4.6, se muestra el reactor ya construido, así como el tanque de metóxido.



Figura 4.5 - Reactor tubular



Figura 4.6 - Tanque de Metóxido.

CONCLUSIONES

De acuerdo a la caracterización fisicoquímica de la semilla de ricino se estableció que el contenido de aceite fue del 43.26 %, sin embargo, este tipo de semillas pueden presentar concentraciones de aceites mayores al 50 %, por lo que esta semilla puede constituir una importante materia prima para la elaboración de biocombustibles.

La torta que se obtuvo del proceso de extracción puede ser empleada como fertilizante, y gracias a la presencia de toxinas pueden eliminar hongos del suelo e inclusive controlar la actividad de plagas.

El rendimiento del proceso de extracción de aceite de ricino se incrementa al combinar medios mecánicos y químicos; al utilizar esta metodología se obtuvo un rendimiento global del 90.96 %, en comparación con un rendimiento del 44.3 y 46.66 % para la extracción hidráulica y con solventes respectivamente.

El aceite de ricino recién extraído presenta una coloración oscura, además de impurezas como residuos de semilla, gomas, ácidos grasos libres entre otros, que pueden ser eliminados primero al dejar que estas impurezas se sedimenten y mediante un proceso de acondicionamiento. El proceso de acondicionamiento logró eliminar la mayor parte de impurezas presentes en el aceite, además de reducir el índice de acidez de 6.82 hasta 0.45 (mg KOH/ g aceite) y el índice de acidez de 6.82 a 1.04.

De la caracterización físico-química el parámetro que sobresale es el valor de la viscosidad, alto en comparación con otros aceites vegetales; además se estableció que los valores de los demás parámetros analizados son similares a los establecidos en bibliografía para este tipo de aceite.

En base al análisis del diseño factorial mixto 3 x 2, se determinó que tanto la relación molar metanol-aceite, así como la concentración de catalizador afectan el rendimiento de la reacción, pero la relación molar metanol/aceite es la variable cuyo efecto es más significativo.

El biodiesel de ricino obtenido mediante proceso de transesterificación catalítica básica cumple con el 72 % de los parámetros analizados y establecidos en la norma INEN 482:2009. Los valores densidad, viscosidad e índice de cetano se encuentran fuera de los límites determinados en esta norma. Pero se puede utilizar como biocombustible en los motores sin afectar su rendimiento.

Se realizó la simulación del proceso de obtención de ésteres metílicos de aceite de ricino (biodiesel) con la herramienta ASPEN PLUS V8.8, por los beneficios que proporciona, generando parámetros y seleccionando los modelos y rutas de cálculo de propiedades termodinámicas y de transporte del aceite de ricino y su éster metílico haciendo uso de los parámetros de interacción binaria para la determinación del equilibrio líquido-vapor por el método de contribución de grupos UNIFAC (método base) y NRTL (método de referencia).

Con la simulación se observó el comportamiento de las variables que intervienen en el proceso de producción de biodiesel conversión de aceite en éster, relación molar de alimentación a la etapa de reacción, flujo de destilado en la sección de recuperación de metanol y relación de reflujo mínima, la cantidad mínima de agua necesaria en la etapa de lavado, el flujo de destilado de la etapa de [Índice](#)

purificación de biodiesel y la relación de reflujo, y el flujo de destilado en la etapa de purificación de glicerol y la relación de reflujo mínima.

La conversión lograda de aceite de ricino en éster en un espacio-tiempo de 1.50 horas fue de 98%, una recuperación de metanol de 99% peso, purificación de biodiesel de 99% peso y de glicerol de 98% peso.

Las desventajas de este tipo de reactores se pueden mencionar que su costo inicial es alto; no recomendables para desarrollar reacciones que tengan elevados tiempos de residencia; el tiempo de residencia permanece fijo para un flujo dado de alimentación.

El costo estimado para la fabricación de biodiesel a partir de aceite de ricino es de \$ 10/litro.

TRABAJOS FUTUROS

Realizar un estudio para optimizar la etapa del lavado del biodiesel debido a la formación de jabones que reducen el rendimiento del proceso.

Evaluar el desempeño del biodiesel de ricino puro y mezclas en diferentes proporciones con diésel convencional en motores de combustión, y determinar el impacto ambiental.

Realizar un estudio con mayor profundidad para determinar el efecto de las condiciones de operación como: temperatura, velocidad de agitación, presión; el tipo de reacción, catálisis ácida, heterogénea, y el uso de otro tipo de alcohol sobre el rendimiento del proceso y propiedades del biodiesel.

Estudiar el efecto de las propiedades del biodiesel al obtenerlo por procesos de transesterificación no convencionales como, ultrasonido, microondas, fluidos sub y súper críticos.

BIBLIOGRAFÍA

- (1).-Ganduglia, F. (2009). Manual de biocombustibles. Recuperado de http://www.iica.int/Esp/regiones/sur/argentina/Documents/2012/Publicaciones/Manual_Biocombustibles_ARPEL_IICA.pdf (Octubre, 2013).
- (2).- Ancín, J. (2000). Biocombustibles de segunda generación. *Revista del Colegio Oficial de Físicos*. (pp. 30-33). Recuperado de: http://www.conama9.conama.org/conama9/download/files/AEs/COFIS_asociado_Revista%20F%EDsica%20y%20Sociedad%20N%BA19.pdf (Septiembre 2014).
- (3).-Amor, A., Cruz, O. y Guerra, F. (2008). Producción de Bioetanol: Pretratamiento del maíz. (pp. 1-45). Universidad Iberoamericana, México D.F., México. Recuperado de http://fjartnmusic.com/Personal/6o_Semestre_files/BioEtOH.pdf (Septiembre 2014).
- (4).- Sarin, A. (2012). *Biodiesel: Production and Properties*. Cambridge, Reino Unido: The Royal Society of Chemistry.
- (5).- Avinash, A., Subramaniam, D. y Murugesan, A. (2013). Bio-diesel—A global scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29(1), 517–527. doi: 10.1016/j.rser.2013.09.007
- (6).- Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1097– 1107. doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005
- (7).- Scholza, V. y Nogueira, J., (2008). Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. *Biomass and bioenergy*, 32(8), 95-100. Doi: 10.1016/j.biombioe.2007.08.004
- (8).- Knight, A. y Walter, R. (2001). A guide to plant poisoning of animals in North America. Burbank. Estados Unidos: Teton NewMedia. Recuperado de: <http://goo.gl/fZO5A> (Marzo, 2014)
- (9).- Recalde, E., Durán, J. (2009). Cultivos energéticos alternativos. Ecuador: Grupo Seritex. Recuperado de: <http://www.pucesi.edu.ec/files/bookcultivosenergeticos09.pdf> (Marzo,2014)
- (10).- Aslani, M., Maleki, M., Mohri, M., Sharifi, K., Najjar-Nezhad, V. y Afshari, E. (2007). Castor bean (*Ricinus communis*) toxicosis in a sheep flock. *Toxicon*, 49(3), 400-406. doi: 10.1016/j.toxicon.2006.10.010.
- (11).- Barnes, D., Baldwin, B. y Braascha, D. (2009). Degradation of ricin in castor seed meal by temperature and chemical treatment. *Industrial crops and products*, 29(2-3), 509-515. doi: 10.1016/j.indcrop.2008.09.006

[Índice](#)

- (12).- Annongu, A y Joseph, J. (2008). Proximate Analysis of Castor Seeds and cake. *Journal of applied Sciences and Environmental Management*, 12(1), 39-4. Doi: 10.4314/jasem.v12i55567
- (13).- Da Costa, D., Serra, M., Plentz, S. y Meneghetti, M. (2010). Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. *Fuel* 89(12), 3791-3794. doi: 10.1016/j.fuel.2010.07.016
- (14).- Comprehensive Castor Oil Report, A report on castor oil & castor oil derivatives (2010). *Clixoo* Recuperado de: http://api.ning.com/files/-vqAr7fnI2iSrQW4Nw3PTWJX4*zYiuEMysnKtMys5MtH9CF3a7tpvynulMasi4P7k8b4i3TrnIGa8eQMNmwnCegFu6471R8M/Castor_Oil_ReportNov2010.pdf (Abril, 2014)
- (15).-Ogunniyi, D. (2006). Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 97(9), 1086–1091. Doi: 10.1016/j.biortech.2005.03.028
- (16).-Kirk-Othmer (2006). Castor oil. *Encyclopedia of Chemical Technology* (4ta. ed.), (V.5), (pp. 150- 159). Estados Unidos, New York: John Wiley & Sons
- (17).- Atabani, A., Silitonga, A., Ong, H., Mahlia, T, Masjuki, H., Badruddin, I. y Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18(2013), 211–245. doi:10.1016/j.rser.2012.10.013
- (18).- Kemper, T. (2005). Oil extraction. En Shahidi, F. (Ed.). *Bailey's industrial Oil and fat Products* (Vol. 5) (pp. 5:57-5:97). New Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons.
- (19).-Luque de Castro, M. y Priego-Capote, F. (2010). Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2383–2389. doi: 10.1016/j.chroma.2009.11.027
- (20).- Mahanta, P., Shrivastava, A. (2011). Technology development of bio-diesel as an energy alternative. Recuperado de: <http://www.newagepublishers.com/samplechapter/001305.pdf> (Marzo, 2014)
- (21).- Vilku, K., Mawson, R., Simons, L. y Bates, D. (2008). Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry: A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9(2) 161–169. doi: 10.1016/j.ifset.2007.04.014
- (22).- Achten, W., Verchot, L., Franken, Y., Mathijs, E., Singh, V., Aerts, R. y Muys, B. (2008). Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and bioenergy*, 32 (12), 1063–1084. Doi: 10.1016/j.biombioe.2008.03.003
- (23).- Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel processing Technology*, 86(10), 1097– 1107. doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.005
- (24).- Moser, B. (2009). Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology – Plant*, 45(3), 229-266. doi: 10.1007/s11627-009-9204-z

- (25).- Bart, J., Palmeri, N. y Cavallaro, S. (2010). *Biodiesel science and technology: From soil to oil*. Estados Unidos: Woodhead Publishing Limited.
- (26).- Sarin, A. (2012). *Biodiesel: Production and Properties*. Cambridge, Reino Unido: The Royal Society of Chemistry.
- (27).- Knothe, G. (2006). Analyzing biodiesel: standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(10), 823-833. doi: 10.1007/s11746-006-5033-y
- (28).- Ahmad, M., Khan, M., Zafar, M., y Sultana, S. (2013). *Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties*. Estados Unidos: Taylor & Francis Group.
- (29).- Demirbas, A., (2007). Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, 35(9), 4661–4670. doi: 10.1016/j.enpol.2007.04.003
- (30).- Tomasevic, A. y Siler-Marinkovic, S. (2003). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, 81(1), 1 – 6. doi: 10.1016/S0378-3820(02)00096-6
- (31).- Rojas, A., Girón, E. y Torres, H. (2009). Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión – catálisis química. *Revista Ingeniería e Investigación*, 29(3), 17-22. Recuperado de : <http://www.docentes.unal.edu.co/hgtorresc/docs/Ingenieria%20e%20Investigacion,%2030%281%29,%202010.pdf> (Marzo, 2014)
- (32).- Meher, L., Vidya, D. y Naik, S. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248–268. doi: 10.1016/j.rser.2004.09.002
- (33).- Ma, F. y Hanna, M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70(1), 1-15. doi: 10.1016/S0960-8524(99)00025-5
- (34).- Lee, J. y Saka, S. (2010). Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. *Bioresource Technology*, 101(19), 7191-7200. Doi: 10.1016/j.biortech.2010.04.071
- (35).- Ramezani, K., Rowshanzamir, S. y Eikani, H.M. (2010). Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. *Energy*, 35(10), 4142–4148. doi: 10.1016/j.energy.2010.06.034
- (36).-Taher, H., Al-Zuhair, S., Al-Marzouqui, A, Haik, Y. y Farid, M. (2011). A review of enzymatic transesterification of microalgal oil-based biodiesel using supercritical technology. *Enzyme Research*, 2011, 1-25. doi: 10.4061/2011/468292
- (37).-Guan, G., Sakurai, N. y Kusakabe, K. (2009). Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents. *Chemical Engineering Journal*, 146(2), 302-306. doi: 10.1016/j.cej.2008.10.009

- (38).-Talebian-Kiakalaieh, A., Saidina, N. y Mazaheri, H. (2013). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, 104(2013), 683–710. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.11.061
- (39).-Megyesy, E. (1992). Manual de recipientes a presión. Diseño y calculo. México: Limusa S.A
- (40).-Towler, G. y Sinnott, R. (2013). Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design (2da. ed.). Estados Unidos: Elsevier.
- (41).-Couper, J., Penny, W., Fair, J. y Walas, S. (2005). Chemical Process Equipment: Selection and Design (2da. ed.). Estados Unidos: Elsevier Inc.
- (42).- Kyoto Protocol, t.t.U.N.F.c.o.C.C. and . Kyoto Protocol. 1997.
- (43).- ADEME., Changement Climatique: Un défi majeur. 2000.
- (44).- Committee on the Implications of Dioxin in the Food Supply (CB), Dioxins and Dioxin like compounds in the Food supply: Strategies to Decrease Exposure. 2003: Washington, DC, USA: National Academies Press. p. 53-70.
- (45).- A. Murugesan, C.U., R. Subramanian, N. Nedunchezian., Biodiesel as an alternative fuel for diesel engines. -A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007.
- (46).- Meher, S., Naik., Aspects of biodiesel production by transesterification. -A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2006: p. 248-268.
- (47).- Yusuf Ali, M.A.H., Alternative diesel fuels from vegetable oils. *BIORESOURCETECNOLOGY*, 1994. 50: p. 153-163.
- (48).- Instituto Mexicano del Petróleo., Potenciales y vialidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México. 2009.
- (49).- Zhang, Y.e.a., Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *BIORESOURCETECNOLOGY*, 2003. 90: p. 229-240.
- (50).- HAAS, M.e.a., A process model to estimate biodiesel production costs. *BIORESOURCETECNOLOGY*, 2006. 97: p. 671-678.
- (51).- www.simuladores*k*.comerciales/Aspenplus.com, Consultada Junio 2010.
- (52). www.usbbog.edusimulacion.co:8080/analisiswebsaib/DocDig/archivos/BDigital/40943.pdf, Consultada Mayo 2015.
- (53).- David M.Himmelblau.; Kenneth B. Bischoff., Analisis y simulación de procesos., ed. S.A. Editorial Reverté.

- (54).- Martinez, V.H.e.a., Simulación de procesos en Ingeniería Química. Ed.Plaza y Valdéz., 2000. 1ª edición: p. 755.
- (55).- F.A.Woods, Chemical Engineering. 1958. 21-91.
- (56).- A.M.Peiser.;S.S.Grover;, Chemical Engineering. 1962. 58.
- (57).- www.procesosindustriales/analisisdetallado.ttt./pdf.
- (58).- www.aidche/operacionesunita/reactores.com.
- (59).- Nouredini H.; Zhu D., Kinetics of transesterification of soybean oil. JAOCS, 1997. 74: p. 1457-1463.
- (60).- Sinnott, R. (2005). *Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Chemical Engineering Design* (5ta. ed.), (Vol. 6) (pp. 400-491). Inglaterra: Elsevier.
- (61).- Akpan, U., Jimoh, A. y Mohammed, A. (2006). Extraction, Characterization and Modification of Castor Seed Oil. Leonardo Journal of Science, 8(2006), 43-52. ISSN: 1583-0233. Recuperado de: http://ljs.utcluj.ro/A08/43_52.pdf (Febrero, 2014).
- (62).- Akaranta, O. y Anusiem, A. (1996). A bioresource solvent for extraction of castor oil. Industrial Crops and products, 5(4), 273-277. doi: 10.1016/S0926-6690(96)00016-7
- (63).- Komers, K., Machek, J. y Stlouka, R. (2001). Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH 2. Composition of solution of KOH in methanol as reaction partner of oil. European Journal of Lipid Science and Technology, 103(6), 359-362. doi: 10.1002/1438-9312(200106)103:6<359::AIDEJLT359>3.0.CO;2-K
- (64).- Ramezani, K., Rowshanzamir, S. y Eikani, H.M. (2010). Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. Energy, 35(10), 4142-4148. doi: 10.1016/j.energy.2010.06.034
- (65).- Gutierrez, H. y De la Vara R. (2008). Análisis y diseño de experimentos (2da. ed.). México:McGraw Hill
- (66).-Thananchayan, T., Krishnakumar, G., Pushpraj, M., Ajay Avinash, S.P y Karunya, S. (2013). Biodiesel Production From Jatropha Oil And Castor Oil By Transesterification Reaction- Experimental And Kinetic Studies. International Journal of ChemTech Research, 5(3), 1107-1112. Recuperado de: http://www.sphinxesai.com/2013/vol_5_3/pdf/CT=02%2811071112%29IPACT.pdf (Octubre, 2013)
- (67).- Dias, J.M., Araújo, J.M., Costa, J.F., Alvim-Ferraz, M.C.M y Almeida, M.F. (2013). Biodiesel production from raw castor oil. Energy, 53 (1), 58-66. doi: 10.1016/j.energy.2013.02.018

- (68).- Murat Kılıç, Başak Burcu Uzun, Ersan Pütün y Ayşe Eren Pütün. (2013). Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. *Fuel Processing Technology*, 111(1), 105–110. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.032
- (69).- Delgado, A., Aperador, W., Aviles, O. (2011). Biocombustible obtenidos a partir de aceite de higuerilla. CIBEM. Recuperado de: http://tycho.escuelaing.edu.co/contenido/notas_agenda/Biocombustible.pdf (Marzo, 2014)
- (70).- Peters, M. y Timmerhaus, K. (1991). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. (4ta. ed.). Singapur, Singapur: McGraw-Hill, Inc
- (71).- Issariyakul, T. y Dalai, A. (2014). Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31(2014), 446–471. doi: 10.1016/j.rser.2013.11.001
- (72).- García, M. y Prieto, F. (2012). Obtaining and Characterization of Biodiesel from Castor Oil (*Ricinus communis*) and Sunflower (*Helianthus annuus*) Grown in Tabasco, Mexico. *International Journal of Applied Science and Technology* (21)3, 1522-1527. recuperado de: http://www.ijastnet.com/journals/Vol_2_No_9_November_2012/7.pdf (Marzo, 2014).
- (73).- Conceio, M., Fernandes, V., Arajo, S., Farias, M., Santos, I. y Souza, A. (2007). Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. *Energy & fuels* 07(21), 1522-1527. doi: 10.1021/ef0602224
- (74).- Annongu, A y Joseph, J. (2008). Proximate Analysis of Castor Seeds and cake. *Journal of applied Sciences and Environmental Management*, 12(1), 39-4. Doi: 10.4314/jasem.v12i55567
- (75).- Akpan, U., Jimoh, A. y Mohammed, A. (2006). Extraction, Characterization and Modification of Castor Seed Oil. *Leonardo Journal of Science*, 8(2006), 43-52. ISSN: 1583-0233. Recuperado de: http://ljs.utcluj.ro/A08/43_52.pdf (Febrero, 2014).
- (76).- Kirk-Othmer (2006). Castor oil. *Encyclopedia of Chemical Technology* (4ta.ed.), (V.5), (pp. 150- 159). Estados Unidos, New York: John Wiley & Sons
- (77).- Canoira, L., Garcia, J., Alcántara, R., Lapuerta, M. y García-Contreras, R. (2010). Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. *Renewable Energy*, 35(1), 208-217. doi:10.1016/j.renene.2009.05.006
- (78).- Murat Kılıç, Başak Burcu Uzun, Ersan Pütün y Ayşe Eren Pütün. (2013). Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. *Fuel Processing Technology*, 111(1), 105–110. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.032
- (79).- Anyanwu, C.N., Mbajiorgu, C.C., Oparaku, O.U., Odigboh, E.U. y Emmanuel, U.N. (2012). A design algorithm for batch stirred tank transesterification reactors. *Energy Conversion and Management*, 62(2012), 40-46. doi: 10.1016/j.enconman.2012.03.027

(80).- Facultad Regional Rosario Cátedra. (2008). Propiedades Termodinámicas de Equilibrio. Determinación de estado de equilibrio de fases. 09 DE AGOSTO 2016, de UTN – Facultad Regional Rosario Sitio web: http://www.modeladoingenieria.edu.ar/mei/repositorio/catedras/intIV/apuntes/apunte_prop_termodinamicas.pdf

(81).- CERIND S.C. (2010). SOLDADURA DE LOS ACEROS INOXIDABLES. 10082016, de solinox1 Sitio web: <http://www.cientificosaficionados.com/libros/solinox1.pdf>

(82).- Cuevas R., Tellez Gabriel. (2009). Sistema de Reactores. Agosto 10, 2016, de Facultad de Ingeniería, UNAM Sitio web: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/sistemasdereactores_9349.pdf

(83).- Madankar CS, Pradhan S, Naik SN (2013) Parametric study of reactive extraction of castor seed (*Ricinus communis L.*) for methyl ester production and its potential use as bio lubricant. Industrial Crops and Products 43:283– 290 doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.010

(84).- Comprehensive Castor Oil report. (2010). Comprehensive Castor Oil report. Agosto 10, 2016, de Castrol oil In Sitio web: <http://www.castoroil.in/application/castoroilforbiodiesel.html>

(85).- HALL. (2012). PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES. FEBRERO 22, 2012, de HALL Sitio web: <https://ingenierosenapuros.files.wordpress.com/2012/02/2012-02-22-capitulo-3-propiedades-mecanicas.pdf>

(86).- McCabe, Warren; SMITH, Julian; HARRIOT, Peter. Operaciones unitarias en ingeniería química. Ed Mc Graw Hill 4ta edición Pag.251-29

(87).- POLING, BRUCE; PRAUSNITZ, JOHN&O'CONNELL, JOHN. "The Properties of Gases and Liquids" 5th edition. McGraww Hill. New York. 2001

(88).- Cavalcante, K., Pehna, M., Mendoca, K., Louzeiro, H., Vasconcelos, A., Maciel, A., Souza, A. y Silva, F. (2010). Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design. Fuel, 89(5), 1172-1176. doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.029