



Casa abierta al tiempo

**PRODUCCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y DESEMPEÑO
DEL BIODIESEL EN UN MOTOR DIÉSEL
CON MEZCLAS B5, B10 Y B20.**

Tesis que presenta
Victor Hugo Castillo Barragán
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Energía y Medio Ambiente)



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

Fecha : 11/02/2016
Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE) del alumno VICTOR HUGO CASTILLO BARRAGAN, matrícula 2131800641, quien cumplió con los 174 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza-aprendizaje del plan de estudio. Con fecha diecinueve de febrero del 2016 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

PRODUCCION, CARACTERIZACION Y DESEMPEÑO DEL BIODIESEL EN UN MOTOR DIESEL CON MEZCLAS B5, B10 y B20

Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 234 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

APROBAR

JURADO

Presidente

DR. MIGUEL ANGEL VACA HERNANDEZ

Secretario

DR. ENRIQUE BARRERA CALVA

Vocal

MTRO. ALEJANDRO TORRES ALDACO



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

POSGRADO DE ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

**Producción, caracterización y desempeño del biodiesel en un motor
diésel con mezclas B5, B10 y B20**

TESIS

Que para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias
En
Energía y Medio Ambiente**

PRESENTA:

Ing. Víctor Hugo Castillo Barragán

Director:

Dr. Raúl Lugo Leyte

México D.F., 3 de enero de 2016

Agradecimientos

La Maestría en Ciencias de Energía y Medio Ambiente de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT y cuenta con apoyo del mismo Consejo con el convenio 003893; por lo que agradece la beca para el desarrollo de esta tesis recibida, CVU555017, y No. de becario 303664.

Agradecimientos personales

*Se agradece a la SECITI por apoyar el proyecto **PISCO11-49 Impacto del biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales residuales y de mezclas enriquecida en las emisiones y desempeño de los motores diésel y equipos de calentamiento para una sustentable Ciudad de México***

Agradecimientos personales

En memoria de mi madre. Quien siempre lo dio todo para que tuviéramos una mejor calidad de vida, que pese a su enfermedad siempre se mantuvo de pie y luchó hasta el último momento.

A mi padre por su apoyo incondicional en los momentos más difíciles, sobre todo en mi carencia de salud.

A mi hermana por devolverme la salud y la vida, con la donación de uno de sus riñones y con su firmeza en la vida diaria.

Al Dr. Raúl Lugo Leyte y al M. en I. Q. Alejandro Torres Aldaco, por sus enseñanzas, no sólo académicas sino también lecciones de vida.

A la M. en I. Q. Helen Denise Lugo Méndez por su apoyo durante la Maestría.

A el M. en C. Edgar Vicente Torres González por su apoyo y amistad.

A mis compañeras de Maestría, Bianca S. Castro Soriano y Catherine T. Páez García, por brindarme su amistad y apoyo en las adversidades.

A todo el equipo de la Planta Piloto II, especialmente a mis camaradas Ricardo Aguilar Valdivia e Ignacio Aguilar Adaya, Juan Carlos Paredes por el apoyo y los buenos momentos.

Comité tutorial

Director:

Raúl Lugo Leyte. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa.

El jurado designado por la
Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio Ambiente de la Unidad
Iztapalapa, aprobó la tesis que presentó **VÍCTOR HUGO CASTILLO
BARRAGÁN**

El día **19** de **febrero** del año **2016**

Miembros del Jurado

Dr. Enrique Barrera Calva
Dr. Miguel Angel Vaca Hernández
Dr. Raúl Lugo Leyte
M. I. Alejandro Torres Aldaco

Dr. Miguel Ángel Vaca Hernández

Presidente

Dr. Enrique Barrera Calva

Secretario

M. I. Alejandro Torres Aldaco

Vocal

Índice general

<i>Resumen</i>	v
<i>Abstract</i>	vii
<i>Introducción</i>	1
<i>Capítulo-1 Producción de biodiesel</i>	7
1.1. Aceites grasas	7
1.1.1. Propiedades de los aceites vegetales	7
1.1.2. Clasificación	7
1.1.3. Composición química de los ácidos grasos	7
1.1.4. Acigliceridos	9
1.2. Definición de Biodiesel	11
1.2.1. Grupos fuentes de aceites	15
1.2.2. Producción de biodiesel	15
1.2.3. Reacciones de producción de biodiesel	16
1.2.4. Reacción de transesterificación	17
1.2.5. Catálisis homogénea	18
1.2.6. enzimática	21
1.2.7. Transesterificación heterogénea	21
1.2.8. Parámetros que determinan la calidad del aceite y del biodiesel	22
1.2.9. Cromatografía de gases (GC)	25
1.2.10. Espectroscopía infrarroja (IR)	25
1.2.11. Esterificación	25
1.2.12. Transesterificación	25
1.3. Reacciones químicas en el biodiesel	26
1.3.1. Ecuación de velocidad reacción	26
1.4. Producción de biodiesel	32
1.5. Análisis de la cinética	33
1.6. Cinética de la reacción de producción de biodiesel	36
<i>Capítulo-2 Caracterización del biodiesel y de las mezclas B5, B10 y B20</i>	39
2.1 Caracterización del biodiesel	39
2.2 Espectrometría infrarroja	39
2.3. Cromatografía de gases	41
2.4. Determinación del poder calorífico del biodiesel	45
2.5. Parámetros de calidad del biodiesel y mezclas biodiesel-diesel	46
<i>Capítulo-3 Desempeño del motor diésel y sus emisiones</i>	49
3.1 Características y termodinámica del motor diesel	49
3.2 Estados termodinámicos del ciclo diesel de aire estándar	51

Índice general

3.2.1 Trabajos de compresión y expansión, trabajo motor, calor suministrado,	52
3.3 Análisis paramétrico del ciclo de aire estándar del motor diesel modelo TQ-Plint “Merlín 2”	53
3.3.1 Estados termodinámicos y parámetros de desempeño del ciclo diesel estándar de aire.	53
3.4 Efecto de las mezclas de biodiesel en los parámetros de desempeño del motor diesel	58
3.4.1 El gasto de aire	60
3.4.2 Eficiencia volumétrica	60
3.4.3 Relación aire combustible	60
3.4.4 Presión media efectiva al freno	60
3.4.5 Flujo de combustible	61
3.4.6 Flujo de calor proporcionado por el combustible	61
3.4.7 Densidad del aire	61
3.4.8 Potencia	61
3.4.9 Eficiencia térmica	61
3.4.10 Potencia generada	62
3.4.11 Torque del motor	63
3.4.12 Eficiencia térmica	63
3.4.13 Consumo específico de combustible	64
3.4.14 Emisiones contaminantes de la combustión de mezclas de biodiesel	64
3.4.15 Emisiones de monóxido de carbono CO	65
3.4.16 Emisiones de bióxido de carbono CO ₂	66
3.4.17 Inquemados HC	66
3.4.18 Opacidad	67
<i>Conclusiones</i>	68
<i>Referencias</i>	69
<i>Procedimientos de las normas mexicanas utilizadas</i>	72

Índice de figuras

Figura 1.1. Estructura de los acigliceridos.	9
Figura 1.2. Consumo de aceites comestibles a nivel mundial en millones de toneladas.	10
Figura 1.3. Producción de aceites de soya (mt), palma, colza y girasol en cinco periodos.	11
Figura 1.4. Emisiones producidas para distintas mezclas biodiesel/diesel.	12
Figura 1.5. Reacción de transesterificación.	14
Figura 1.6 Cambio de la concentración de reactivos respecto del tiempo.	30
Figura 1.7. Determinación del orden de la reacción.	30
Figura 1.8 Sistema de reacción del proceso de transesterificación.	32
Figura 1.9 Diagrama esquemático del proceso de transesterificación de la producción de biodiesel.	33
Figura 1.10 Producción de moles de biodiesel a 40 °C.	34
Figura 1.11 Producción de biodiesel temperatura de reacción de 45 °C	34
Figura 1.12 Producción de biodiesel a 50 °C.	35
Figura 1.13 Producción de biodiesel a 55 °C.	35
Figura 1.14 Conversión a biodiesel respecto del tiempo a diferentes temperaturas de reacción.	36
Figura 1.15 Determinación de la energía de activación de acuerdo a la ecuación de Arrhenius.	36
Figura 1.16 Conversión de biodiesel en función del tiempo de reacción con los catalizadores	37
Figura 1.17 Conversión de biodiesel en función de la temperatura con los catalizadores	38
Figura 2.1 Espectroscopia infrarroja del ACU y del AV.	40
Figura 2.2 Espectroscopia infrarroja del diésel Pemex y las mezclas biodiesel-Pemex.	40
Figura 2.3 Diagrama del cromatógrafo	41
Figura 2.4 Rampas del horno del cromatógrafo de gases	42
Figura 2.5 Cromatogramas del biodiesel a partir del ACU	43
Figura 2.6 Cromatograma del metanol	43
Figura 2.7 Cromatografía de gases del ACU.	44
Figura 2.8 Calorímetro marca IKA modelo 2000	45
Figura 2.9 Poder calorífico inferior del aceite residual de cocina,	45
Figura 3.1 Motor diésel.	49
Figura 3.2 Diagrama Temperatura-entropía del ciclo diésel de aire estándar.	50
Figura 3.3 Diagrama Presión-volumen del ciclo diésel de aire estándar.	50
Figura 3.4. Calor suministrado en función de las relaciones de compresión y de combustión.	57
Figura 3.5. Calor desechado en función de las relaciones de compresión y de combustión.	57
Figura 3.6. Trabajo motor en función de las relaciones de compresión y de combustión.	58
Figura 3.7 . Eficiencia térmica en función de las relaciones de compresión y de combustión.	58
Figura 3.8 Diagrama esquemático del banco de pruebas.	59
Figura 3.9. Potencia del motor con mezclas B5, B10, B20 y diésel-PEMEX a diferentes velocidades de giro.	63
Figura 3.10 Torque del motor con mezclas B5, B10, B20 y diésel PEMEX a diferentes velocidades de giro.	63
Figura 3.11 Eficiencia térmica del motor con mezclas B5, B10, B20.	64
Figura 3.12 Consumo específico de combustible del motor.	64
Figura 3.13 Analizador de gases de escape Bosch BEA 350 y parámetros medidos por el analizador.	65
Figura 3.14 . Especificaciones de los rangos de medición del equipo BOSCH BEA 350.	66
Figura 3.15 . Emisiones de CO2 del motor.	66
Figura 3.16. Emisiones de HC del motor para mezclas con biodiesel a diferentes velocidades.	67
Figura 3.17. Opacidad de los gases de escape del motor para mezclas con biodiesel a diferentes velocidades.	67

Índice de tablas

Tabla 1.1. Ácidos grasos saturados.	8
Tabla 1.1.2. Ácidos grasos insaturados.	8
Tabla 1.3. Contenido de ácidos grasos en algunas grasas y aceites.	9
Tabla 1.4. Producción de aceites y de grasas animales	11
Tabla 1.5. Aceites especiales para la producción de biodiesel	15
Tabla 1.6. Normas estándares para la producción de biodiesel.	23
Tabla 2.1 Señales presentes en el espectro de FTIR teórico del biodiesel.	41
Tabla 2.2 Factores que afectan producción de biodiesel y calidad del biodiesel.	46
Tabla 3.1 Propiedades del aire.	53
Tabla 3.2 Estados termodinámicos del ciclo diésel de aire estándar.	55
Tabla 3.3 Parámetros de desempeño del ciclo diésel.	56
Tabla 3.4. Características del motor diésel Merlín 02.	59
Tabla 3.5. Especificaciones de los rangos de medición del equipo BOSCH BEA 350.	65

Resumen

En este proyecto de investigación se caracterizó el aceite residual de cocina y el diésel PEMEX; se produjo y caracterizó biodiesel a partir del aceite residual de cocina, además se caracterizaron las mezclas de biodiesel-diésel PEMEX B5, B10, B20. Asimismo, se evaluó el desempeño del motor diésel con las mezclas de biodiesel diésel –Pemex, B5, B10 y B20, y también se midieron las emisiones del motor diésel.

En el **capítulo uno** se realizó la caracterización del aceite residual de cocina y la producción de biodiesel a partir de aceite de cocina usado, por medio de una reacción de transesterificación y catálisis básica homogénea. Con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de la reacción, se evaluaron tres diferentes catalizadores, el primero fue hidróxido de sodio (NaOH); el segundo, hidróxido de potasio (KOH); y el tercero, hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), usando 1% en peso de catalizador; se exploraron tres diferentes temperaturas de reacción 40 °C, 45 °C y 50 °C, con un tiempo de reacción 180 minutos, con una relación molar metanol aceite 6:1. Asimismo, se experimentó con los mismos catalizadores pero ahora sólo con una temperatura de 50 °C y a diferentes tiempos de reacción a partir de 15 minutos hasta 120 minutos en intervalos de 15 minutos, con la misma relación molar metanol aceite 6:1. Las condiciones óptimas de la reacción fueron: una relación molar metanol aceite de 6:1, con el catalizador básico NaOH, y se obtuvo un rendimiento del 82.7 % a una temperatura de 50 °C y con un tiempo de reacción de 75 min. Posteriormente, se analizó el hidróxido de sodio (NaOH) a cuatro temperaturas de reacción 40 °C, 45 °C, 50 °C y 55 °C, tomando una muestra cada 15 minutos hasta llegar a dos horas es decir, se toma una muestra a los 15, 30,45...120 minutos. Las muestras tomadas fueron diluidas en una solución de ciclohexano (4:1), para elaborar un análisis cromatográfico. Con una relación molar metanol aceite 6:1 y con el catalizador básico NaOH, se obtuvo un rendimiento del 85.5 % a una temperatura de 50 °C y con un tiempo de 75 min. Esto se realizó con la finalidad de obtener la cinética de la reacción de transesterificación, obteniendo una energía de activación de 73,474 kJ/kg.

En el **capítulo dos** se presenta la caracterización del biodiesel y de las mezclas de biodiesel-diésel PEMEX, B5, B10 y B20, los parámetros medidos fueron: índice de yodo, índice de saponificación, índice de esteres, índice de acidez. Los parámetros que determinaron la calidad del biodiesel fueron: el porcentaje de humedad, índice de peróxido, el punto de nube, la densidad, la viscosidad, el poder calorífico superior. Se utilizó la espectrometría infrarroja para determinar los picos característicos del biodiesel y las mezclas B5, B10 y B20.

Para determinar el índice de yodo se utilizó la norma NMX-F-152-SCFI-2011; para el índice saponificación se utilizó la Norma mexicana NMX-F-174-SCFI-2006; para el número de acidez, se utilizó la norma NMX-K-418-1976; para el poder calorífico inferior se utilizó el equipo IKA C2000, se utilizó el método dinámico a 25°C que cumple con las normas ASTM D1989, D240, D5865, D4809, D5468 y E711. El aceite presenta un índice de saponificación de 261.63 miliequivalentes de KOH /100g de muestra, con un índice de acidez de 0.81 y el biodiesel tiene una acidez de 0.65. El porcentaje de humedad del biodiesel fue 0.65g y la viscosidad y densidad se encuentran dentro de las normas ASTM con 0.94 g/ml y 0.86 centistoks, respetivamente. La espectrometría infrarroja muestra picos característicos que representan los grupos funcionales de los aceites y el biodiesel. El ACU y el aceite virgen presentan vibraciones similares, lo que indica que la estructura de la materia prima es similar. La mezcla B10 tiene un poder calorífico de 45956 kJ/kg.

En el **capítulo tres** se evaluó el desempeño del motor diésel y sus emisiones. Las emisiones se midieron con el analizador de gases BOSH modelo BEA 350. Las emisiones medidas fueron CO, CO₂, inquemados y opacidad. Las emisiones de gases nocivos como CO se reducen en promedio 13.6 % al igual que la opacidad en 6.2 %, sin embargo, la emisión de CO₂ y HC aumenta 4.7 % y 10.3% respectivamente. Para el desempeño del motor diésel se utilizó un módulo experimental del motor diésel modelo TQ-Plint “Merlín 2”, se midió, la potencia, el torque, la eficiencia térmica y el consumo específico de combustible, utilizando como combustible al diésel-Pemex y las mezclas de biodiesel-diésel Pemex, B5, B10 y B20. El mejor desempeño del motor diésel se obtuvo con la mezcla B10 obteniendo un aumento en el torque del 22 %, un aumento en la potencia del 21 % y un aumento en la eficiencia térmica de alrededor del 33 %, y disminuyendo el consumo de combustible en un 27%.

La investigación realizada en este trabajo muestra que el biodiesel a partir de ACU funciona como un aditivo del diésel para su quema en el motor diésel, además no se realizaron cambios o ajustes en el motor. También la calidad del biodiesel producido depende directamente de la materia prima, sin embargo, una materia prima como el ACU para la producción de biodiesel arrojó resultados que se encuentran en rangos aceptables para su producción.

Resumen

En los **seis anexos** se muestran los procedimientos de la utilización de las normas mexicanas utilizadas en este proyecto de investigación para la producción de biodiesel.

Abstract

In this research project was characterized the waste cooking oil and diesel PEMEX, biodiesel produced and characterized from waste cooking oil, besides different blends B5, B10, B20 of biodiesel and diesel PEMEX was characterized. Furthermore, performance was evaluated in a diesel engine with the different blends and emissions were measured.

In chapter one characterization of waste cooking oil, and the production of biodiesel from waste cooking oil through a transesterification reaction homogeneous base catalysis was performed. In order to find optimal reaction conditions, three different catalysts were tested, the first being sodium hydroxide (NaOH); Then, potassium hydroxide (KOH); and third, calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), using 1% by weight of catalyst; three different reaction temperatures 40 ° C, 45 ° C and 50 ° C were explored, with a reaction time of 180 minutes with methanol and oil in a molar ratio of 6: 1. Optimal reaction conditions were: oil molar ratio with methanol in a 6: 1, the basic catalyst NaOH, and a yield of 82.7% at a temperature of 50 ° C and a reaction time of 75 min was obtained. Subsequently, sodium hydroxide (NaOH) was analysed, four reaction temperatures at 40 ° C, 45 ° C, 50 ° C and 55 ° C, taking a sample every 15 minutes for two hours, a sample is taken at 15, 30, 45 ... 120 minutes. The samples were diluted in a solution of cyclohexane (4: 1), to develop a chromatographic analysis. With a molar ratio methanol and oil in a 6: 1 and the basic catalyst NaOH, a yield of 85.5% at a temperature of 50 ° C with a time of 75 min it was obtained. This was done in order to obtain the kinetics of the transesterification reaction, obtaining an activation energy of 73.474 kJ / kg.

In chapter two the characterization of biodiesel and biodiesel-diesel blends PEMEX, B5, B10 and B20, presents the parameters measured were: iodine index, saponification index, esters and acid index. The parameters that determined the quality of biodiesel were: the percentage of moisture, peroxide, cloud point, density, viscosity, calorific value. Infrared spectrometry was used to determine the characteristic peaks of biodiesel and the B5, B10 and B20 blends.

To determine the iodine NMX-F-152-SCFI-2011 standard was used; saponification index for the Mexican Standard NMX-F-174-SCFI-2006 was used; for acid number, NMX-K-418-1976 standard used; and for the lower heating IKA C2000 equipment used, the dynamic method at 25 ° C and the ASTM D1989, D240, D5865, D4809, D5468 and E711 standards are used. The oil has a saponification value of 261.63 meq KOH / 100g sample, with an acid number of 0.81 and biodiesel has an acidity of 0.65. The moisture content of biodiesel was 0.65g, the viscosity and density are similar to ASTM standards with 0.94 g / ml and 0.86 centistoks. Infrared spectroscopy shows characteristic peaks representing the functional groups of oils and biodiesel. The waste cooking oil and virgin oil have similar vibrations, indicating that the structure of the raw material is similar. B10 blend has a calorific value of 45956 kJ / kg.

In chapter three diesel engine performance and emissions were evaluated. Emissions were measured with gas analyser BEA BOSH model 350. The measured emissions were CO, CO₂, unburned and opacity. It also show improved CO emission to reduce them by 29.3 %. And opacity is reduced by 11.5% compared to using B10 obtained by using diesel PEMEX. To perform an experimental diesel engine module model TQ-Plint "Merlin 2", was measured the power, torque, thermal efficiency and specific fuel consumption was used, using as fuel and Diesel-Pemex mixtures of biodiesel-diesel Pemex, B5, B10 and B20. The improved performance of the diesel engine was obtained with B10 blend, an increase in torque of 22%, increase in power of 21%, increase in thermal efficiency of about 33%, and decreasing the fuel consumption in 27%.

Research in this work shows that biodiesel from waste cooking oil functions as an additive to diesel in the diesel engine, burning also no changes or adjustments are made to the engine. Also the quality of biodiesel produced depends directly on the raw material, however, as a raw material for producing waste cooking oil biodiesel returned results are in acceptable ranges for their production.

In the six annexes procedures using Mexican standards used are shown in this research project for the production of biodiesel.

Planteamiento del problema

En México se consumen anualmente 2,500 millones de litros de aceite vegetal al año, y la mayoría de estos aceites después de utilizarse, son vertidos en las alcantarillas, provocando graves problemas de contaminación de aguas y suelos debido a que el impacto de contaminación de un litro de aceite puede contaminar hasta 40,000 litros de agua; incrementando los costos de tratamiento de las aguas residuales en forma considerable (USDA 2013).

Actualmente, faltan propuestas tecnológicas para disponer de los aceites residuales de cocina (ARC), por esta razón se plantea el aprovechamiento de los ARC para producir combustibles renovables, sustentables y económicamente factibles.

La inadecuada disposición de los ARC ocasiona serios problemas, tales como: la contaminación de los ecosistemas asociada a la toxicidad de estos residuos que, generalmente corresponden a cuerpos de agua. Además, la formación de una capa superficial que disminuye el paso de la luz e impide el intercambio de oxígeno entre el agua y el aire. La obstrucción de las líneas de drenaje y alcantarillado municipales, debido a la formación de una capa superficial al interior de las tuberías, que progresivamente disminuye el diámetro de las mismas. Mayores costos e inconvenientes de operación de las plantas de tratamiento de aguas residuales y de mantenimiento de los sistemas de drenaje y alcantarillado municipal. Salud pública asociada a la generación de compuestos tóxicos, incluso del tipo cancerígeno, durante la reutilización del ARC a altas temperaturas. Estos compuestos se pueden clasificar en los originados por la degradación del aceite y los contaminantes liposolubles, como es el caso de las dioxinas, bifenilos policlorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) (Caballero y Col., 2012).

En este trabajo se desarrolla un proceso para producir de biodiesel a partir de ARC, de esta manera se aprovecha este residuo y se abate el impacto ambiental que se genera actualmente en las aguas residuales y por otra parte se contribuye a incrementar la matriz energética del país. Incluyendo en ésta, el elemento de los biocombustibles.

También se evalúan las propiedades termo físicas y el poder calorífico inferior del biodiesel y de las mezclas de biodiesel-diésel PEMEX, B5, B10, B15, B20, B25, B30, con la finalidad de compararlas con las propiedades del diésel PEMEX.

Posteriormente, se evalúa el desempeño del motor diésel utilizando las diferentes mezclas mencionadas anteriormente. Por ejemplo, se evalúa la potencia, el flujo de combustible, la eficiencia térmica. Asimismo, se analizan los gases de escape producidos con las mezclas B5, B10, B15, B20, B25, B30 y se comparan con las emisiones del diésel PEMEX.

Objetivo general

- Producir biodiesel a partir de aceites residuales de cocina por catálisis básica homogénea y caracterizar este biodiesel de acuerdo a las normas oficiales mexicanas, así como su desempeño en un motor diésel.

Objetivos particulares:

- Estudiar la reacción de transesterificación a distintas temperaturas y tiempos de reacción.
- Determinar la cinética de la reacción.
- Caracterizar físico-químicamente el aceite y el biodiesel.
- Evaluar el desempeño del motor con las mezclas biodiesel- diésel-PEMEX: B5, B10, B20 y y compararlas con el diésel PEMEX.
- Analizar los gases de escape del motor diésel con las mezclas B5, B10 y B20 y compararlas con el diésel PEMEX.

Justificación

En 1997 se creó el protocolo de Kioto de la ONU (UNFCCC) para el Cambio Climático. El acuerdo entró en vigor el 16 de febrero de 2005, después de que 55 naciones que emiten el 55% de las emisiones de Gases de Efecto Invernadero lo ratificaron. En la actualidad, 166 países lo han ratificado, como indica el barómetro de la UNFCCC (D. Seider, et al., 2003).

El dióxido de carbono producido por la combustión de biodiesel sigue el ciclo del carbono, de esta forma minimiza el impacto de la combustión de combustible sobre el inventario de gases de invernadero (Korbitz, 1999). El protocolo indica que para el periodo 2008-2012, los países desarrollados o industrializados deberían reducir a un 5.2 % las emisiones de Gases de Efecto Invernadero globales con respecto a los niveles de 1990.

El biodiesel es un combustible más limpio que el diésel fósil. Se puede utilizar en cualquier motor diésel sin necesidad de modificaciones. De hecho, los motores diésel funcionan mejor y duran más tiempo usando mezclas de biodiesel-diésel fósil que diésel fósil como combustible. El biodiesel producido a partir de aceite cocina es menos agresivo para el medio ambiente, se produce de recursos renovables y sus emisiones no incrementan el nivel de CO₂ atmosférico a diferencia del diésel de petróleo (Hampshire, 2012).

i) Emisiones y la relación del motor

Utilizando biodiesel como combustible en los motores diésel reduce la emisión de monóxido de carbono, CO, y otros hidrocarburos en un 20 a 40% (Aguledo, J. R.; Benjumea, P. ; Gomez, E.; Pérez, J. F., 2003). La combustión del biodiesel es hasta un 75% más limpio que la combustión con diésel convencional de petróleo. El biodiesel reduce los hidrocarburos no quemados (-93%), monóxido de carbono (-50%) y materia particulada (-30%) en los gases de escape, así como los causantes de cáncer PAH (-80%) y HAP (-90%) (Miller, 2008).

No hay emisiones de dióxido de azufre porque el biodiesel no contiene azufre. El biodiesel es de origen vegetal y el uso no añade CO₂ a la atmósfera. La formación potencial de ozono (smog) de las emisiones al utilizar biodiesel es casi un 50% menos de las emisiones al utilizar diésel fósil. El óxido de nitrógeno (NOx) puede aumentar o disminuir, pero se pueden reducir muy por debajo de los niveles de combustible de gasolina y diésel; además, no causa irritación en los ojos. Por otra parte, el biodiesel, es renovable, biodegradable y menos tóxico (Demirbas, 2008).

El biodiesel es mejor lubricante que el diésel y esto incrementa la vida del motor. Incluso con una pequeña cantidad de biodiesel, las emisiones son más limpias y mejora la lubricación del motor. Si se añade el 1% de biodiesel al diésel fósil se incrementa la lubricidad en 65% (Hampshire, 2012). El biodiesel se puede mezclar con el diésel fósil en cualquier proporción, sin necesidad de un aditivo de mezcla. El biodiesel tiene un mayor número de cetano que el diésel, debido a su contenido de oxígeno. Cuanto mayor sea el número de cetano más eficiente será el combustible, el motor arranca con más facilidad y se quema de forma más limpia. Con ligeras variaciones en función del vehículo, el rendimiento y la economía de combustible con biodiesel es la misma que con diésel (Aguledo, J. R.; Benjumea, P. ; Gomez, E.; Pérez, J. F., 2003).

El número de cetano del biodiesel es mayor que el de diésel fósil, y como resultado, el funcionamiento del motor es más suave y menos ruidoso. El biodiesel es un combustible oxigenado natural con contenido de oxígeno aproximadamente del 10%, contribuye a que las emisiones sean favorables, pero el poder calorífico inferior es menor que diésel fósil. El biodiesel casi cumple con todas las propiedades del combustible diésel fósil, de acuerdo con las normas EN14214, que indica que el biodiesel derivado de la OMA tiene valores adecuados en comparación con el combustible diésel (Meng, et al., 2008).

Todos los combustibles producen una gran cantidad de humo a bajas revoluciones, y la concentración de humo se reduce drásticamente a partir de 1300 rpm. La mejora de la eficiencia de la combustión podría atribuirse a mayores efectos de la turbulencia. Se obtiene una reducción en las emisiones con la mezcla B25, también la reducción de emisiones con B25 en promedio de 23%; para B50, en promedio de 52% y para

B75, un promedio de 59%. El poder calorífico inferior del biodiesel es ligeramente más bajo que del diésel, y su punto de inflamación es mayor al diésel. La eficiencia térmica es mayor, esto indica una mejor y combustión completa del combustible, se atribuye a la menor cantidad de hidrocarburos sin quemar, presentes en las emisiones de escape del motor (Talebian-Kiakalaieh, Amin; Saidina Amin, Nor Aishah; Mazaheri, Hossein, 2013).

La potencia disminuye cuando se utiliza biodiesel como combustible o aumenta su porcentaje en la mezcla, se le atribuye al biodiesel porque tiene menor poder calorífico inferior respecto a la del diésel convencional, el consumo de combustible aumenta para el biodiesel y sus mezclas entre 14% y 20% para B20 y B50, respectivamente, este aspecto también está relacionado con el menor poder calorífico del biocombustible. La opacidad de los humos disminuye en tanto se agrega biodiesel a la mezcla entre 20% y 30%.

La investigación sobre aceites vegetales se inició en 1978 y 1981 en los Estados Unidos y en Sud África, respectivamente; en 1982, Alemania y Australia producen metil éster a partir del aceite de colza, y en 1985 en Australia se construyó una pequeña planta piloto. La producción comercial de metil éster se hizo en Europa en 1990. En el 2003, en Europa se produjeron más de 2.7 millones de toneladas de biodiesel. Sin embargo, el objetivo es introducir el 20 % del total de biodiesel en el 2020. Además, el plan de los Estados Unidos para la producción de biodiesel es producir alrededor de 3.3 millones de toneladas en el 2016. (Talebian-Kiakalaieh y Col., 2013).

El biodiesel tiene una significativa influencia en la reducción de emisiones del motor como hidrocarburos inquemados (68 %), partículas (40%), monóxido de carbono (44%), óxido de azufre (100 %) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (80-90 %).

ii) Gases de efecto Invernadero y Calentamiento Global: Impactos y Beneficios

Hoy en día, el calentamiento global es uno de los desafíos más urgentes que enfrenta la humanidad y la vida en el planeta hoy en día. La principal causa es la enorme cantidad de dióxido de carbono (CO₂) que hay en la atmósfera debido a la quema de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural). La quema de combustibles fósiles libera más de 6 millones de toneladas de CO₂ al año, el doble que la biosfera pueda absorber. El exceso de CO₂ en la atmósfera no permite que el calor solar se refleje, y como consecuencia llega más calor a la superficie de la tierra, elevando las temperaturas globales.

El uso de aceites vegetales o grasas animales como combustible están relacionados con la energía solar. Los biocombustibles dependen de la conversión de luz solar en energía (hidratos de carbono), que tiene lugar en las hojas de las plantas. Las plantas consumen agua y CO₂ de la atmósfera para la fabricación de los hidratos de carbono. Al quemar los biocombustibles, los productos de combustión del motor, retorna CO₂ a la atmósfera, para ser retomado por otras plantas. De esta manera el CO₂ se recicla.

Los mecanismos naturales trabajan para mantener la cantidad de CO₂ en la atmósfera a un nivel estable, manteniendo un equilibrio entre el CO₂, eliminado a la atmósfera para ser "Fijo" en la materia orgánica y crece el CO₂ liberado a la atmósfera cuando se quema materia orgánica o muere y se descompone. El importe neto de CO₂ en la atmósfera es el mismo, que no alteran este equilibrio, y se describe como ciclo del CO₂- (Aguledo, J. R., 2003).

De hecho, no hay ninguna reducción real de la cantidad de CO₂ producido cuando se quema el biodiesel en lugar de diésel, es decir, sale la misma cantidad de CO₂ del tubo de escape, ya sea con biodiesel o diésel fósil. Sin embargo, el CO₂ liberado por la quema de biodiesel es parte del ciclo natural actual, no aumenta el nivel de CO₂ en la atmósfera. El biodiesel es carbono-neutral y no aumenta el calentamiento global.

El diésel no es carbono-neutral. Quemar diésel libera CO₂ que ha estado atrapado bajo tierra durante millones de años, alterando el equilibrio natural y el aumento del nivel de CO₂ en la atmósfera, haciendo que las temperaturas globales aumenten. El CO₂ generado a partir de combustibles fósiles es un gas de efecto invernadero activo. En la práctica, sin embargo, no todo el biodiesel es carbono-neutral. Depende de cómo se

produce. "Ciclo de vida" es el estudio de todo el proceso productivo, desde la siembra de la semilla hasta de llenar el tanque de combustible puede mostrar una imagen diferente.

La producción agrícola industrializada de cultivos oleaginosos como la soja o la colza depende en gran medida de los insumos de combustibles fósiles, que deberá ser incluido en la ecuación, y el biodiesel producido a partir de estos cultivos no es carbono-neutral. Pero el diésel es mucho peor. Las granjas orgánicas no utilizan combustibles fósiles basados en fertilizantes químicos y sus insumos de combustibles fósiles son mucho más bajos, la reducción a cero es cuando producen su propio combustible y energía en la finca; un número creciente de agricultores orgánicos lo están haciendo (Castro y Col. 2007).

El biodiesel a partir de aceite residual de cocina (ARC) también debe calificar. La mayoría ARC termina en las alcantarillas y vertederos, donde no hace ningún bien y no compensa cualquier uso de combustibles fósiles. La conversión a biodiesel es una opción mucho mejor, un servicio social. Reducir, reutilizar y reciclar. Los EE.UU. produce unos 4,5 millones de litros al año de aceite de cocina usado, y la mayor parte se desperdicia. En comparación, en los EE.UU. la producción comercial de biodiesel en 2006 fue de 250 millones de galones, en su mayor parte a partir de aceite de soja nueva, muy poco de aceite usado.

Es importante tener en cuenta, que el Laboratorio Nacional de Argón de los Estados Unidos sobre los impactos del calentamiento global, no tiene en cuenta los cambios en el uso del suelo. Cuando el aceite de soja se usa como materia prima para la producción de biocombustible, se saca del mercado de alimentos. Esto aumenta los precios y estimula la demanda de los agricultores de todo el mundo, para responder al traer más tierras en cultivo. Con la creciente producción de soja en la Amazonia, es posible que la contaminación y el calentamiento global del ciclo de vida del biodiesel de soja sean aún mayor que el diésel de petróleo, una vez que se consideran los cambios indirectos en el uso del suelo.

Cuando el biodiesel se produce a partir de ARC y otros productos de desecho, estas consideraciones del uso de la tierra no se aplican. También las tecnologías avanzadas, incluyendo la gasificación de biomasa puede permitir el uso de otras corrientes de desechos para ser convertidos en combustibles diésel sintético, la ampliación de la reserva de carbono diésel potencialmente es bajo. Además del uso de la tierra, existe cierta controversia sobre el impacto de las emisiones del uso de fertilizantes y otras prácticas de uso de la tierra, como las prácticas de labranza. Como resultado, las emisiones estimadas de biodiesel se puede esperar que cambie como nuestra comprensión del ciclo de vida mejora.

La producción a gran escala de biodiesel requiere de más aceites vegetales vírgenes o de otras fuentes de flujo de residuos para satisfacer las grandes exigencias. Sin embargo, este gran volumen de uso de biodiesel podría aumentar las preocupaciones sobre los cultivos genéticamente modificados, el uso de pesticidas, y los impactos de uso del suelo comunes a todos los alcoholes y otros combustibles de origen vegetal. Los cultivos para biodiesel deben crecer, de manera que apoye el hábitat de vida silvestre, reduce al mínimo la erosión del suelo, evita la competencia por los cultivos de alimentos, no se basa en la utilización de productos químicos y fertilizantes.

Introducción

Introducción

Las fuentes de energía se pueden clasificar en tres grupos: fósiles, renovables y fisibles. El término fósiles se refiere a una edad geológica, antes de la actual. Los combustibles fósiles se formaron muchos años atrás y no son renovables. Las fuentes de energía fósil son el petróleo, carbón, carbón bituminoso, gas natural, esquistos bituminosos y arenas bituminosas. Las principales fuentes de energía fisil son el Uranio y el Torio. Las principales fuentes de energía renovable son la solar, eólica, hidráulica, biomasa, etc. En la Tabla I.1 se presentan las reservas probadas de petróleo de los principales países al cierre del 2012 (Demirbas, 2008).

Tabla I.1 Reservas probadas de los principales países productores de petróleo (SENER, 2013).

	Miles de millones de barriles	Participación sobre el total mundial (%)
Venezuela	297.6	17.8
Arabia Saudita	265.9	15.9
Canadá	173.9	10.4
Irán	157	9.4
Iraq	15	9
Kuwait	101.5	6.1
Emiratos Árabes Unidos	97.8	5.9
Federación Rusa	87.2	5.2
Libia	48	2.9
Nigeria	37.2	2.2
EUA	35	2.1
K Azjistan	0.3	1.8
Qatar	23.9	1.4
China	17.3	1
Brasil	15.3	0.9
Angola	12.7	0.8
Argentina	12.2	0.7
México	11.4	0.7
Ecuador	8.2	0.5
Noruega	7.5	0.4

Actualmente el mayor porcentaje de la energía que se consume proviene de los combustibles fósiles: petróleo, carbón y el gas natural. Las fuentes de energías renovables como la biomasa, hidráulica, eólica, solar (térmica y fotovoltaica), geotérmica, marina e hidrógeno jugarán un rol importante en el futuro. La energía solar y la geotérmica se pueden usar directamente como calor. Otros recursos no se utilizan directamente; por lo tanto, se debe usar algún tipo de proceso de conversión para convertir la energía en una forma diferente. Las fuentes de energía renovable y fósiles se pueden convertir en una fuente de energía secundaria, como electricidad e hidrógeno (Demirbas, 2008).

Hoy los sistemas de energía no son sustentables, y por esta razón existen preocupaciones ambientales, económicas y geopolíticas, que tienen implicaciones en el futuro (Demirbas, 2008).

-Problemas ambientales

El riesgo de excluir muchas soluciones a los problemas ambientales está estrechamente relacionado con el diseño y operación de los reactores químicos. El consumo de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica y el transporte, son recursos predominantes en el mundo, son recursos de primera necesidad y al ser utilizados emiten contaminación al ambiente, específicamente las emisiones contienen CO_x y NO_x . Esto trae muchos problemas al ambiente incluyendo la lluvia ácida, ocasionada principalmente por el H_2SO_4 ,

Introducción

smog y cenizas (concentración de NO_x), la acumulación llamada gas de efecto invernadero, CO_2 , compuestos tóxicos volátiles y gases orgánicos, éstos reaccionan con el NO_x , especialmente en días calurosos alterando los niveles de O_3 . Debido a los impactos adversos sobre los animales, la vida de las plantas y los humanos se están descubriendo nuevas formas de mitigar la contaminación al ambiente, alguno de los métodos utilizados son: ajustar el proceso de combustión para reducir la temperatura y el tiempo de residencia de la flama para producir menos NO_x , la separación de hollín, cenizas y compuestos nocivos de gases efluentes; la reacción de gases efluentes por medio de convertidores catalíticos o a través del uso de las algas para consumir grandes cantidades de CO_2 (D. Seider y col., 2003).

-Tóxicos en el agua

En la industria química y nuclear se producen grandes cantidades de tóxicos en las corrientes de aguas residuales; en 1988, el 97% de la producción total de residuos pertenecían a las aguas residuales y sólo el 3 % a los residuos sólidos, como se muestra en la Figura I.1 . En el diseño de procesos es esencial que se instalen dispositivos para remover la contaminación de las aguas residuales (D. Seider y col., 2003).

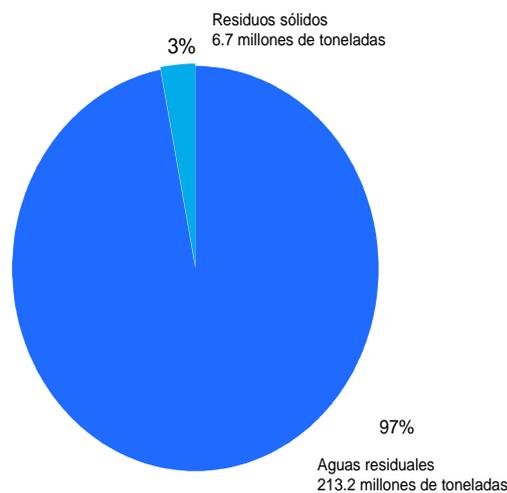


Figura I.1 . Generación de desechos peligrosos en Estados Unidos en 1988.

-Bioacumulación

Probablemente, el caso más conocido de bioacumulación en los sólidos y en la vida de las plantas son los insecticidas DDT y los solventes PBS's. El DDT fue rociado con aeroplanos para eliminar insectos y plagas que existían en los años 50's, desafortunadamente para proteger los cultivos, árboles y la vida de las plantas afectó a los pájaros, animales y humanos (D. Seider y col., 2003).

-Materiales y metales tóxicos

En esta categoría, los mejores cambios se han realizado desde 1960, en respuesta a los efectos de los tóxicos que ocasionan el mercurio, cadmio y asbesto sobre los animales y humanos. El envenenamiento de plomo en las pinturas, afectó especialmente a niños. La EPA prohibió el plomo en las pinturas y en los combustibles. Alrededor del mundo, en los combustibles se ha usado el tetraetil de plomo como un octano potencial y se ha sustituido por el metilterbutileter. El mercurio se utiliza en aparatos de medición, y se detectó que era altamente tóxico (Talebian-Kiakalaieh y Col., 2013).

-Fuentes de energía para la generación eléctrica mundial

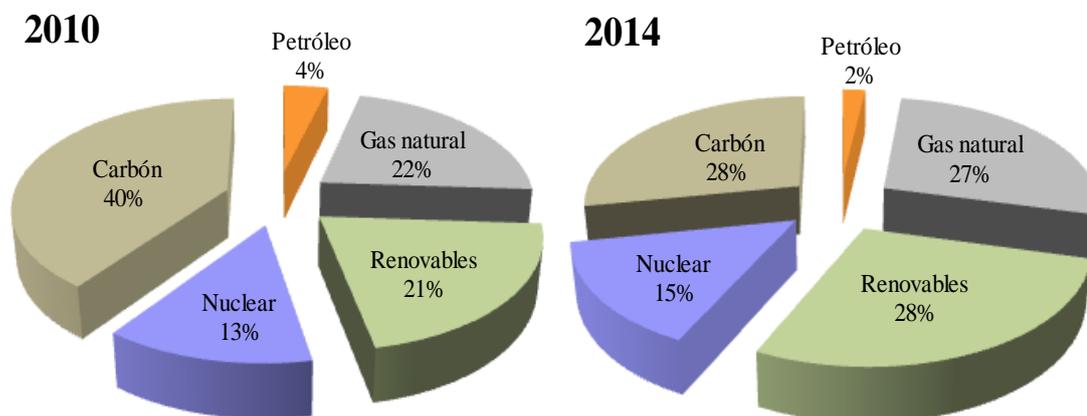
Existen varias razones para investigar los combustibles alternos renovables. La primera de las razones se debe a la demanda de los combustibles fósiles en las sociedades actuales; al incrementar la demanda, aumenta el riesgo en el ambiente con grandes cantidades de CO_2 , gases de efecto invernadero, así como el calentamiento global (G., Kafuku; M., Mbrawa, 2010). La segunda razón es que los combustibles fósiles no

Introducción

son renovables, y se estima que en un futuro se agoten, se reporta que las reservas de petróleo y de gas duraran aproximadamente 41 y 63 años, respectivamente (Reports and publications, junio 2007). La última razón es la inestabilidad de precios del petróleo, sin embargo, existen varias alternativas como la eólica, hidráulica, nuclear, biocombustibles y el biodiesel que han sido sugeridos, pero aún están en investigación y en desarrollo. En la Figura I.2 se muestran las fuentes de energía para generación eléctrica mundial en el 2010 y 2014. También se muestra el incremento del uso de las energías renovables y se incrementa la producción en un 7 % (G., Kafuku y Col. 2010).

Figura I.2 Fuentes de energía para la generación eléctrica mundial.

Rudolf Christian Karl Diesel (1858-1913) demostró en el siglo XIX, que los aceites vegetales podrian ser un



substituto del diésel. (Talebian-Kiakalaieh, Amin; Saidina Amin, Nor Aishah; Mazaheri, Hossein, 2013). Rudolf Diesel creyó que la biomasa llegaría a ser usada en los motores diésel. El biodiesel es un mono alquil ester de ácidos grasos, producidos a partir de aceites vegetales y grasas, en otras palabras, cuando los aceites o grasas reaccionan químicamente con un alcohol, esto produce metil ester de ácidos grasos. Algunos tipos de aceites vegetales se pueden utilizar en un motor diésel, después de algunos ajustes y modificaciones. Los aceites vegetales contienen hidrocarburos saturados (triglicéridos), éstos constan de un glicerol y tres ácidos grasos. Además, los ácidos grasos tienen diferentes números de enlaces y cadenas largas de carbono (Atapour y Col. 2011).

-Emisiones y la relación del motor

Utilizando biodiesel como combustible en los motores diésel reduce la emisión de monóxido de carbono, CO, y otros hidrocarburos en un 20 a 40% (Aguledo, J. R.; Benjumea, P. ; Gomez, E.; Pérez, J. F., 2003). La combustión del biodiesel es hasta un 75% más limpio que la combustión con diésel convencional de petróleo. El biodiesel reduce los hidrocarburos no quemados (-93%), monóxido de carbono (-50%) y materia particulada (-30%) en los gases de escape, así como los causantes de cáncer PAH (-80%) y HAP (-90%) (Miller, 2008).

No hay emisiones de dióxido de azufre porque el biodiesel no contiene azufre. El biodiesel es de origen vegetal y el uso no añade CO₂ a la atmósfera. La formación potencial de ozono (smog) de las emisiones al utilizar biodiesel es casi un 50% menos de las emisiones al utilizar diésel fósil. El óxido de nitrógeno (NO_x) puede aumentar o disminuir, pero se pueden reducir muy por debajo de los niveles de combustible de gasolina y diésel; además, no causa irritación en los ojos. Por otra parte, el biodiesel, es renovable, biodegradable y menos tóxico (Demirbas, 2008).

El biodiesel es mejor lubricante que el diésel y esto incrementa la vida del motor. Incluso con una pequeña cantidad de biodiesel, las emisiones son más limpias y mejora la lubricación del motor. Si se añade el 1% de

Introducción

biodiesel al diésel fósil se incrementa la lubricidad en 65% (Hampshire, 2012). El biodiesel se puede mezclar con el diésel fósil en cualquier proporción, sin necesidad de un aditivo de mezcla. El biodiesel tiene un mayor número de cetano que el diésel, debido a su contenido de oxígeno. Cuanto mayor sea el número de cetano más eficiente será el combustible, el motor arranca con más facilidad y se quema de forma más limpia. Con ligeras variaciones en función del vehículo, el rendimiento y la economía de combustible con biodiesel es la misma que con diésel (Aguledo, J. R.; Benjumea, P. ; Gomez, E.; Pérez, J. F., 2003).

El número de cetano del biodiesel es mayor que el de diésel fósil, y como resultado, el funcionamiento del motor es más suave y menos ruidoso. El biodiesel es un combustible oxigenado natural con contenido de oxígeno aproximadamente del 10%, contribuye a que las emisiones sean favorables, pero el poder calorífico inferior es menor que diésel fósil. El biodiesel casi cumple con todas las propiedades del combustible diésel fósil, de acuerdo con las normas EN14214, que indica que el biodiesel derivado de la OMA tiene valores adecuados en comparación con el combustible diésel (Meng, et al., 2008).

Todos los combustibles producen una gran cantidad de humo a bajas revoluciones, y la concentración de humo se reduce drásticamente a partir de 1300 rpm. La mejora de la eficiencia de la combustión podría atribuirse a mayores efectos de la turbulencia. Se obtiene una reducción en las emisiones con la mezcla B25, también la reducción de emisiones con B25 en promedio de 23%; para B50, en promedio de 52% y para B75, un promedio de 59%. El poder calorífico inferior del biodiesel es ligeramente más bajo que del diésel, y su punto de inflamación es mayor al diésel. La eficiencia térmica es mayor, esto indica una mejor y combustión completa del combustible, se atribuye a la menor cantidad de hidrocarburos sin quemar, presentes en las emisiones de escape del motor (Talebian-Kiakalaieh, Amin; Saidina Amin, Nor Aishah; Mazaheri, Hossein, 2013).

La potencia disminuye cuando se utiliza biodiesel como combustible o aumenta su porcentaje en la mezcla, se le atribuye al biodiesel porque tiene menor poder calorífico inferior respecto a la del diésel convencional, el consumo de combustible aumenta para el biodiesel y sus mezclas entre 14% y 20% para B20 y B50, respectivamente, este aspecto también está relacionado con el menor poder calorífico del biocombustible. La opacidad de los humos disminuye en tanto se agrega biodiesel a la mezcla entre 20% y 30%.

La investigación sobre aceites vegetales se inició en 1978 y 1981 en los Estados Unidos y en Sud África, respectivamente; en 1982, Alemania y Australia producen metil ester a partir del aceite de colza, y en 1985 en Australia se construyó una pequeña planta piloto. La producción comercial de metil ester se hizo en Europa en 1990. En el 2003, en Europa se produjeron más de 2.7 millones de toneladas de biodiesel. Sin embargo, el objetivo es introducir el 20 % del total de biodiesel en el 2020. Además, el plan de los Estados Unidos para la producción de biodiesel es producir alrededor de 3.3 millones de toneladas en el 2016. (Talebian-Kiakalaieh y Col., 2013).

El biodiesel tiene una significativa influencia en la reducción de emisiones del motor como hidrocarburos inquemados (68 %), partículas (40%), monóxido de carbono (44%), óxido de azufre (100 %) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (80-90 %).

-Gases de efecto Invernadero y Calentamiento Global: Impactos y Beneficios

Hoy en día, el calentamiento global es uno de los desafíos más urgentes que enfrenta la humanidad y la vida en el planeta hoy en día. La principal causa es la enorme cantidad de dióxido de carbono (CO₂) que hay en la atmósfera debido a la quema de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural). La quema de combustibles fósiles libera más de 6 millones de toneladas de CO₂ al año, el doble que la biosfera pueda absorber. El exceso de CO₂ en la atmósfera no permite que el calor solar se refleje, y como consecuencia llega más calor a la superficie de la tierra, elevando las temperaturas globales.

Introducción

El uso de aceites vegetales o grasas animales como combustible están relacionados con la energía solar. Los biocombustibles dependen de la conversión de luz solar en energía (hidratos de carbono), que tiene lugar en las hojas de las plantas. Las plantas consumen agua y CO₂ de la atmósfera para la fabricación de los hidratos de carbono. Al quemar los biocombustibles, los productos de combustión del motor, retorna CO₂ a la atmósfera, para ser retomado por otras plantas. De esta manera el CO₂ se recicla.

Los mecanismos naturales trabajan para mantener la cantidad de CO₂ en la atmósfera a un nivel estable, manteniendo un equilibrio entre el CO₂, eliminado a la atmósfera para ser "Fijo" en la materia orgánica y crece el CO₂ liberado a la atmósfera cuando se quema materia orgánica o muere y se descompone. El importe neto de CO₂ en la atmósfera es el mismo, que no alteran este equilibrio, y se describe como ciclo del CO₂- (Aguledo, J. R., 2003).

De hecho, no hay ninguna reducción real de la cantidad de CO₂ producido cuando se quema el biodiesel en lugar de diésel, es decir, sale la misma cantidad de CO₂ del tubo de escape, ya sea con biodiesel o diésel fósil. Sin embargo, el CO₂ liberado por la quema de biodiesel es parte del ciclo natural actual, no aumenta el nivel de CO₂ en la atmósfera. El biodiesel es carbono-neutral y no aumenta el calentamiento global.

El diésel no es carbono-neutral. Quemar diésel libera CO₂ que ha estado atrapado bajo tierra durante millones de años, alterando el equilibrio natural y el aumento del nivel de CO₂ en la atmósfera, haciendo que las temperaturas globales aumenten. El CO₂ generado a partir de combustibles fósiles es un gas de efecto invernadero activo. En la práctica, sin embargo, no todo el biodiesel es carbono-neutral. Depende de cómo se produce. "Ciclo de vida" es el estudio de todo el proceso productivo, desde la siembra de la semilla hasta de llenar el tanque de combustible puede mostrar una imagen diferente.

La producción agrícola industrializada de cultivos oleaginosos como la soja o la colza depende en gran medida de los insumos de combustibles fósiles, que deberá ser incluido en la ecuación, y el biodiesel producido a partir de estos cultivos no es carbono-neutral. Pero el diésel es mucho peor. Las granjas orgánicas no utilizan combustibles fósiles basados en fertilizantes químicos y sus insumos de combustibles fósiles son mucho más bajos, la reducción a cero es cuando producen su propio combustible y energía en la finca; un número creciente de agricultores orgánicos lo están haciendo (Castro y Col. 2007).

El biodiesel a partir de aceite residual de cocina (ARC) también debe calificar. La mayoría ARC termina en las alcantarillas y vertederos, donde no hace ningún bien y no compensa cualquier uso de combustibles fósiles. La conversión a biodiesel es una opción mucho mejor, un servicio social. Reducir, reutilizar y reciclar. Los EE.UU. produce unos 4,5 millones de litros al año de aceite de cocina usado, y la mayor parte se desperdicia. En comparación, en los EE.UU. la producción comercial de biodiesel en 2006 fue de 250 millones de galones, en su mayor parte a partir de aceite de soja nueva, muy poco de aceite usado.

Es importante tener en cuenta, que el Laboratorio Nacional de Argón de los Estados Unidos sobre los impactos del calentamiento global, no tiene en cuenta los cambios en el uso del suelo. Cuando el aceite de soya se usa como materia prima para la producción de biocombustible, se saca del mercado de alimentos. Esto aumenta los precios y estimula la demanda de los agricultores de todo el mundo, para responder al traer más tierras en cultivo. Con la creciente producción de soya en la Amazonia, es posible que la contaminación y el calentamiento global del ciclo de vida del biodiesel de soya sean aún mayor que el diésel de petróleo, una vez que se consideran los cambios indirectos en el uso del suelo.

Cuando el biodiesel se produce a partir de ARC y otros productos de desecho, estas consideraciones del uso de la tierra no se aplican. También las tecnologías avanzadas, incluyendo la gasificación de biomasa puede permitir el uso de otras corrientes de desechos para ser convertidos en combustibles diésel sintético, la ampliación de la reserva de carbono diésel potencialmente es bajo. Además del uso de la tierra, existe cierta controversia sobre el impacto de las emisiones del uso de fertilizantes y otras prácticas de uso de la tierra, como las prácticas de labranza. Como resultado, las emisiones estimadas de biodiesel se puede esperar que cambie como nuestra comprensión del ciclo de vida mejora.

Introducción

La producción a gran escala de biodiesel requiere de más aceites vegetales vírgenes o de otras fuentes de flujo de residuos para satisfacer las grandes exigencias. Sin embargo, este gran volumen de uso de biodiesel podría aumentar las preocupaciones sobre los cultivos genéticamente modificados, el uso de pesticidas, y los impactos de uso del suelo comunes a todos los alcoholes y otros combustibles de origen vegetal. Los cultivos para biodiesel deben crecer, de manera que apoye el hábitat de vida silvestre, reduce al mínimo la erosión del suelo, evita la competencia por los cultivos de alimentos, no se basa en la utilización de productos químicos y fertilizantes.

***Capítulo-1* Producción de biodiesel**

Capítulo 1

1.1. Aceites y grasas

La palabra lípidos proviene del griego lipos, que significa grasa y cuya aplicación no se ha establecido; originalmente se definía como “una sustancia insoluble en agua, pero es soluble en disolventes orgánicos, como el cloroformo, hexano y éter de petróleo” (Dergal, 2006).

Los lípidos son grupos de compuestos construidos por carbono, hidrógeno y oxígeno que integran cadenas hidrocarbonadas alifáticas o aromáticas, también contienen fósforo y nitrógenos. Desempeñan muchas funciones en los tejidos, además de que son la fuente energética, ya que cada gramo genera 9 kcal (38.2 kJ), porque en su estructura contienen más átomos de carbono que las proteínas y los hidratos de carbono, que producen 4 kcal/g (17 kJ/g) cada uno (Dergal, 2006).

1.1.1. Propiedades de los aceites vegetales

Los aceites vegetales se extraen de plantas y el dióxido de carbono (CO₂) producido en la combustión se puede reciclar completamente. El poder calorífico, tiene un valor de alrededor de 39-40 MJ/kg y el del diésel es de 45 MJ/kg. El punto de inflamación de los aceites vegetales es mayor a 200 °C.

1.1.2. Clasificación

Los lípidos simples abarcan las grasas y los aceites, y resultan ser los más importantes y abundantes para la producción de biodiésel. Los lípidos compuestos son aquellos que están integrados por una parte lipídica y otra que no lo es, y se unen covalentemente, como los fosfolípidos y los glucolípidos. También se incluyen las lipoproteínas pero, dado que sus integrantes (proteínas y lípidos) se enlazan hidrófoba y electrostáticamente, algunos autores no lo consideran de este grupo. Por último, los lípidos asociados o derivados son todos los que no se ubican en ninguna de las subdivisiones anteriores; en esta categoría están los ácidos grasos libres, carotenoides, vitaminas liposolubles, colesterol, etcétera.

Otra clasificación se basa en su capacidad de producir jabones: saponificables e insaponificables; la saponificación es una reacción de esterificación que se utiliza en el análisis de lípidos, y consiste en hacerlos reaccionar con hidróxidos de potasio o sodio para generar ésteres de ácidos grasos (jabones). Lípidos saponificables comprenden grasas, aceites, ceras y fosfatidos, y los insaponificables son básicamente esteroides, hidrocarburos, pigmentos y prostaglandinas (Dergal, 2006).

También se dividen en polares y no polares; los polares (ácidos grasos, fosfolípidos, esfingolípidos, etcétera) se orientan espontáneamente con el grupo polar hacia el agua, pues en su molécula contienen una parte hidrófila y otra hidrófoba, mientras que los no polares (colesterol, hidrocarburos, etcétera) permanecen asociados y no se orientan en la interfase acuosa (Dergal, 2006).

1.1.3. Composición química de los ácidos grasos

Los aceites naturales y grasas son ésteres de glicerol y ácidos grasos, y se les conoce como glicéridos o triglicéridos. Hay dos tipos de ácidos grasos: ácidos grasos saturados son polarizados y contienen una simple ligadura de carbono-carbono (Talebian-Kiakalaieh, et al., 2013). Mientras que los ácidos grasos insaturados incluyen una o más ligaduras dobles de carbono-carbono y son polarizados. Algunos ejemplos de ácidos grasos comunes son el estérico, oleico, linoleico y palmítico (Talebian-Kiakalaieh, et al., 2013).

El metabolismo se lleva a cabo mediante moléculas de carbono pares, como es la acetil coenzima. La relación de ácidos grasos en los aceites vegetales es realmente sencilla; por ejemplo, en el cromatograma normal de la canola aparecen siete picos equivalentes a siete ácidos grasos; en el de pescado se observan 25 o más, muy diferentes a los encontrados en los animales terrestres, con cadenas que van de 12 a 26 C, aun cuando la mayoría son de 16 a 20 C. (Dergal, 2006). En la Tabla 1.1 se presentan el nombre común y el nombre científico, su fórmula y su punto de fusión de algunos ácidos grasos saturados.

Capítulo 1

Tabla 3.1. Ácidos grasos saturados.

Nombre Común	Nombre Científico	Fórmula	Punto de fusión (°C)
Palmitóleico	Hexadeca-9-enoico	$C_{15}H_{29}COOH$	-0.5
Óleico*	Octadeca-9-enoico	$C_{17}H_{33}COOH$	13
Linóleico*	Octadeca-9:12-dienoico	$C_{17}H_{31}COOH$	-5.0
Linolénico	Octadeca-9:12:15-trienoico	$C_{17}H_{29}COOH$	-11.0
Araquidónico	Eicosa-5:8:11:14-tetraenoico	$C_{19}H_{31}COOH$	-49.5
Vaccénico	trans-Octadeca-11-enoico	$C_{17}H_{33}COOH$	40.0
Gadóleico	Eicosa-11-enoico	$C_{19}H_{37}COOH$	23.5
Erúxico	Docosa-13-enoico	$C_{21}H_{39}COOH$	38.0

*Ácidos grasos insaturados más comunes en alimentos (Dergal, 2006).

Debido a sus insaturaciones, estos compuestos tienen una gran reactividad química, ya que son propensos a la saturación y a transformaciones oxidativas y de isomerización. Son muy abundantes en los aceites vegetales y marinos; su temperatura de fusión disminuye con el aumento de las dobles ligaduras, y siempre es menor que la de los saturados para una misma longitud de cadena. Los de una insaturación se llaman monoenoicos o monoinsaturados, y a los de más de una se les denomina polienoicos o poliinsaturados; en el primer caso, la mayoría presenta la doble ligadura entre los 9 y 10 carbonos. En la Tabla 1.2 se presentan los ácidos grasos insaturados más comunes. También se presentan el nombre común y el nombre científico, su fórmula y su punto de fusión de algunos ácidos grasos insaturados.

Tabla 1.1.2. Ácidos grasos insaturados.

Nombre común	Nombre científico	Fórmula	Punto de fusión (°C)
Butírico	Butanoico	$CH_3(CH_2)_2COOH$	-5.9
Caproico	Hexanoico	$CH_3(CH_2)_4COOH$	-3.4
Caprílico	Octanoico	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16.7
Cáprico	Decanoico	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31.6
Láurico*	Dodecanoico	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44.2
Mirístico*	Tetradecanoico	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54.4
Palmítico*	Hexadecanoico	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63.0
Estearico*	Octadecanoico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69.4
Araquídico	Eicosanoico	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	76.0
Behénico	Docosanoico	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	79.9
Lignocérico	Tetracosanoico	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	84.2
Cerótico	Hexacosanoico	$CH_3(CH_2)_{24}COOH$	87.7

*Ácidos grasos saturados más comunes en alimentos (Dergal, 2006).

En general los aceites líquidos a temperatura ambiente presentan más insaturaciones que las grasas sólidas; los peces de agua fría tienen el mayor porcentaje de insaturados, el pollo tiene más que el cerdo, y el cerdo tiene más que la res. Hablar de aceites o grasas saturadas e insaturadas es incorrecto, puesto que todas contienen ambos grupos de ácidos grasos, únicamente en distinta proporción. En la se presenta el contenido de ácidos grasos en algunos aceites y grasas para la producción de biodiesel, también se muestra, que los aceites no contienen solamente un ácido graso sino, que son una mezcla de ácidos grasos.

Los aceites ricos en linoleico y linolénico, como soya, maíz y canola presentan puntos de fusión bajos, con elevados índices de yodo que indican una gran susceptibilidad a las reacciones de oxidación, como se muestra en la Tabla 1.3.

Capítulo 1

Tabla 1.3. Contenido de ácidos grasos en algunas grasas y aceites.

Aceite	Tipo de ácido graso									
	Palmitico (%)	Esteárico (%)	Oleico (%)	Linoleico (%)	Caprílico (%)	Cáprico (%)	Laurico (%)	Mirístico (%)	Butírico (%)	Caproico (%)
Cadenas de carbonos										
	16:0	18:0	18:1	18:2	8:0	10:0	12:0	14:0	4:0	6:0
Algodón	21	2	28	44	-	-	-	-	-	-
Cacao	25	35	32	3	-	-	-	-	-	-
Cacahuete	6	2	52	30	-	-	-	-	-	-
Canola	11	3	57	20	-	-	-	-	-	-
Cártamo	6	2	12	76	-	-	-	-	-	-
Coco	-	3	6	2	6	4	47	19	-	-
Girasol	7	5	22	61	-	-	-	-	-	-
Maíz	6	2	35	52	-	-	-	-	-	-
Manteca de cerdo	26	14	44	9	-	-	-	-	-	-
Mantequilla	-	37	13	2	1	3	3	14	4	2

1.1.4. Acigliceridos

Los acigliceridos son lípidos no polares derivados de la reacción de esterificación entre el glicerol y una, dos o tres moléculas de ácidos grasos en las posiciones 1, 2 y 3, o a, b, y a9 del glicerol. Por mucho, los triacilglicéridos son los más importantes. La nomenclatura llamada numeración estereoespecífica (en inglés se nombra como “sn”, de stereospecific numbers), se basa en que los sustituyentes de la molécula se designan 1, 2 y 3, y el 2 está a la izquierda del plano de átomos de carbono. En la Figura 1.4 se muestran las estructuras de los Acigliceridos, también se muestra las estructuras con los ácidos grasos en la glicerina.

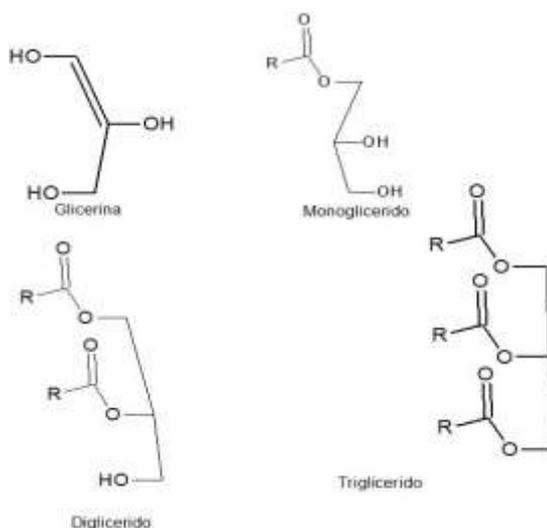


Figura 1.1. Estructura de los acigliceridos.

Los aceites y grasas se producen a partir de recursos vegetales y animales, son el primer grupo en disminución de la cuota de mercado, aunque no en el tonelaje de producción. El sebo, la mantequilla y la manteca aun ocupan el quinto, sexto y séptimo lugar después de cuatro aceites vegetales dominantes (palma, soya, colza y aceite de girasol). Durante el siglo veinte, la contribución de las grasas animales se redujo de 50 % a un 20% y en 2009 fue menor al 16 %, mostrando que las grasas vegetales han llegado a incrementar

Capítulo 1

el dominio. (Gustone, 2011). En Figura 1.2 se muestra el promedio anual de producción total de aceites y grasas y grasas animales.

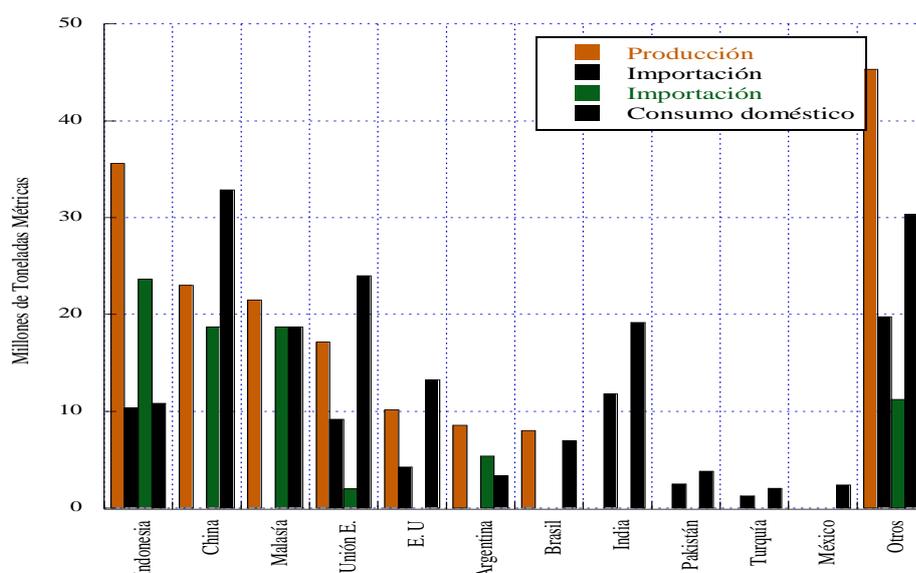


Figura 1.2. Consumo de aceites comestibles a nivel mundial en millones de toneladas.
Fuente: USDA <http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>

Los aceites vegetales y grasas animales son moléculas de triglicéridos que constan de 3 ácidos grasos que son esteres unidos a una molécula de glicerol. Las grasas y aceites son primeramente insolubles en agua, son sustancias hidrofóbicas en las plantas y en los animales que están hechos de un mol de glicerol y tres moles de ácidos grasos y son comúnmente referidos como triglicéridos (Demirbas, 2008).

Los nueve aceites vegetales más utilizados se pueden clasificar de varias maneras. Una forma de reconocer a los cuatro aceites principales (palma, soja, colza y girasol), dos aceites lauricos (coco y de semilla de palma, con una composición de ácidos grasos muy diferente de la composición de las otras materias primas de aceites) y los aceites restantes (semilla de algodón, maní y aceite de oliva) (Gustone, 2011).

Estos aceites también se usan para distinguir entre los aceites y grasas obtenidas de cultivos arbóreos (coco, palma y oliva) y los procedentes de cultivos anuales de semillas de frijol y también para reconocer a los que son producidos. Estos son factores importantes en la comprensión de la dinámica de la producción y el comercio. Los árboles tienen que ser plantados y madurar, por lo general durante muchos años, antes de que produzcan un cultivo económico. Los rendimientos de los cultivos de árboles se ven influenciados por los cambios climáticos de una estación a otra y de insumos como fertilizantes, pesticidas, herbicidas y riego, aunque los cultivos continuarán por muchos años (25 a 35 años para la palma, a unos 100 años para que de oliva). En la Tabla 1.4 se presenta el promedio anual de producción de aceites y grasas amarillas durante el siglo XX, también se muestra que la producción de aceites aumenta en un 26 % de en el período de 1996-2010 respecto del período de 1996-2000 (Gustone, 2011).

Capítulo 1

Tabla 1.4. Producción de aceites y de grasas animales (millones de toneladas) durante el siglo XX (Gustone, 2011).

Año	1909/13	1936/39	1958/62	1976/80	1986/90	1996/2000
Aceites y grasas (%)	13.1	20.2	29.8	52.6	75.7	105.1
Grasa animales (mt)	6.5	8.5	11.8	17.2	19.8	21.3
Grasas animales (%)	50	42	40	33	26	20

Los cultivos anuales se producen en tiempo de cosecha, los cuales llegan en el calendario anual, a tardar en el hemisferio norte y temprano en el hemisferio sur; sin embargo, los cultivos arbóreos como la palma y la semilla de coco se cosechan a lo largo del año, aunque hay algunas variaciones en las estaciones. Los datos de producción son reportados en años de cosecha como 2008/09. Esto es, a la cosecha de 2008 en el hemisferio norte y 2009 a la cosecha del hemisferio sur.

La Figura 1.3 muestra la producción de aceites por periodos, también muestra que la producción total de los cuatro aceites ha ido aumentando, del periodo de 1995-1996 al periodo 2008-2009 creció un poco más del doble, es decir, de 56.7 creció a 110 millones de toneladas. También se muestra el crecimiento del aceite de palma en el periodo 1995-1996, la producción de aceite de palma es menor en un 20 % con respecto a la producción de aceite de soya, pero en el periodo 2008-2009 se incrementó la producción de aceite de palma un 18 % respecto de la producción de aceite de soya.

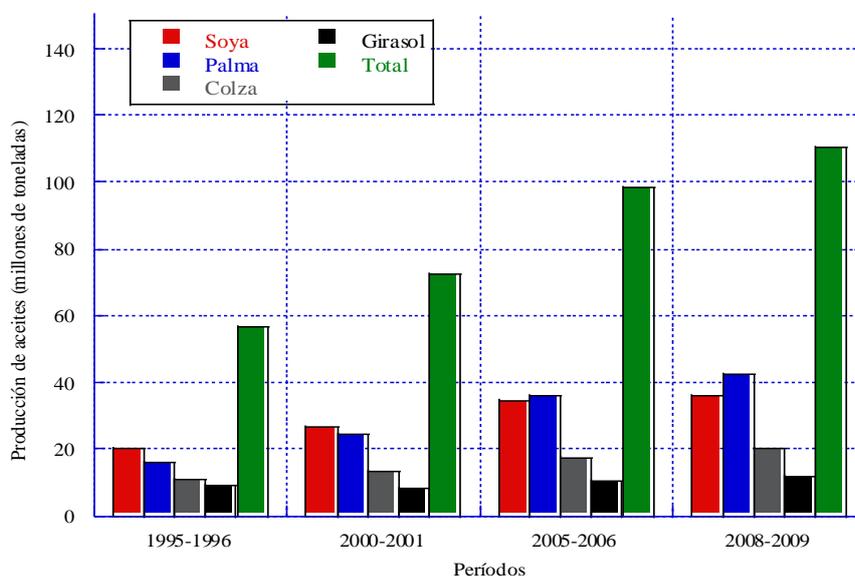


Figura 1.3. Producción de aceites de soya (mt), palma, colza y girasol en cinco periodos.

Fuente <http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>

1.2. Definición de Biodiesel

El biodiesel es una mezcla de esteres de ácidos grasos, donde el grupo alquilo es típicamente metilo o etilo (Me-O-R o Et-O-R, respectivamente), obtenidos a partir de materias base renovables, como son los aceites vegetales y las grasas animales de cualquier tipo. Debido a esto presenta un balance óptimo en el ciclo de carbono, evitando la acumulación de dióxido de carbono en el medio ambiente. Puede ser mezclado en cualquier proporción con diésel, sin ser necesario, realizar ninguna modificación al motor diésel convencional. Para ser utilizado puro es necesario realizar cambios al motor (sellos o tuberías), a menos que esté específicamente garantizado por los fabricantes del vehículo. Típicamente las mezclas se denominan con

Capítulo 1

la letra B y el porcentaje de biodiesel en la mezcla. De esta manera, el biodiesel puro se denomina B100, mientras que cuando es utilizado como aditivo al 5% en diésel se denomina B5. Este biocombustible es fácilmente biodegradable, y no es tóxico. Adicionalmente mejora la vida útil del motor gracias a su lubricidad y es mucho más seguro para su manipulación y transporte debido a que presenta un mayor punto de ignición. Los principales contaminantes emitidos por los motores al utilizar el diésel de petróleo son los óxidos de nitrógeno (NOx), material particulado (PM), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC). Estas emisiones se reducen al utilizar biodiesel, a excepción de los NOx. En la Figura 1.4 se muestra el cambio en las emisiones para distintas mezclas biodiesel/diésel respecto al diésel publicado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). Para una mezcla B20 se tendrá una reducción del 10,1% de PM, un 21,1% de HC y un 11% de CO, con un aumento del 2% en la emisión de NOx. Sin embargo, este último parámetro puede ser reducido mediante el empleo de aditivos y convertidores catalíticos en la corriente de gases de escape. Otro contaminante importante emitido por los motores al utilizar el diésel de origen fósil es el dióxido de azufre (SO₂), este depende directamente del contenido de azufre en el combustible. El biodiesel presenta un contenido de azufre extremadamente bajo (o nulo), esto lo convierte en una opción para reducir dichas emisiones al ser usado como aditivo en el diésel. El número de países que imponen el uso obligatorio del biodiesel en mezcla con el diésel ha crecido continuamente en la última década.

De acuerdo al tipo de materia prima utilizada para producir el biodiesel, éste se denomina de primera, segunda o tercera generación. Los de primera generación corresponden a los que se obtienen a partir de aceites o grasas comestibles; los de segunda generación serán los producidos con materias primas no comestibles o residuos de alimentos; y los de tercera generación se realizan a partir de tecnologías nuevas, como por ejemplo algas. El conflicto inherente en los biocombustibles de primera generación es justamente que su materia prima es también alimento, y que su utilización en alguna medida afecta el precio y la disponibilidad como alimento. Contrariamente, los biocombustibles de segunda y tercera generación típicamente crecen en suelos marginales.

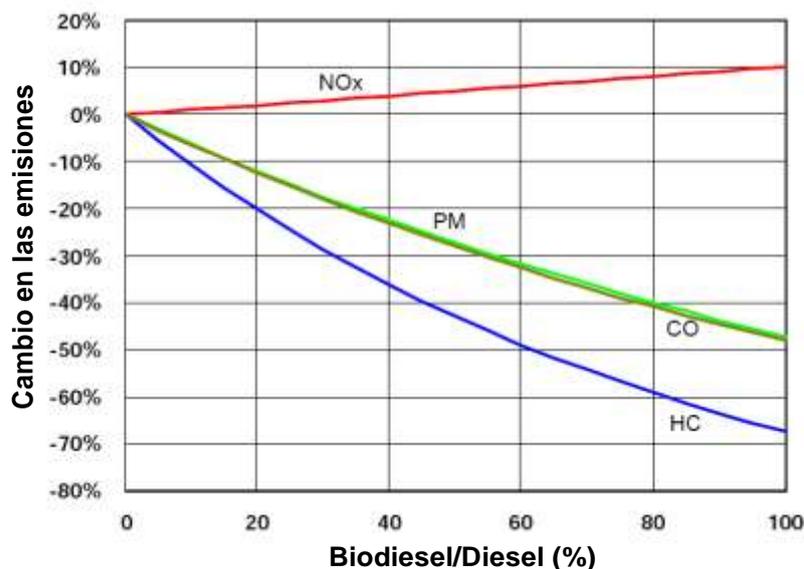


Figura 1.4. Emisiones producidas para distintas mezclas biodiesel/diésel.

De acuerdo al tipo de materia prima utilizada para producir el biodiesel, éste se denomina de primera, segunda o tercera generación. Los de primera generación corresponden a los que se obtienen a partir de aceites o grasas comestibles; los de segunda generación serán los producidos con materias primas no comestibles o residuos de alimentos; y los de tercera generación se realizan a partir de tecnologías nuevas, como por ejemplo algas. El conflicto inherente en los biocombustibles de primera generación es justamente que su materia prima es también alimento, y que su utilización en alguna medida afecta el precio y la

Capítulo 1

disponibilidad como alimento. Contrariamente, los biocombustibles de segunda y tercera generación típicamente crecen en suelos marginales.

El biodiesel se ha producido a partir de grasas animales y aceites vegetales para comparar sus características con las del diésel; Van Gerpen y colaboradores lograron producir biodiesel con características aceptables para utilizarlo como B100 o diferentes tipos de mezclas (biodiesel/diésel). Este investigador da a conocer 5 ventajas del uso de biodiesel: proporciona un mercado para la producción de las grasas animales y aceites vegetales, disminuye la dependencia del petróleo, el biodiesel es renovable y no contribuyen al calentamiento global debido a que siguen el ciclo de carbono, las emisiones del biodiesel son menores en comparación a las emisiones del diésel convencional (M., et al., 2013).

Existen estudios sobre la producción de biodiesel a partir de aceite de soya, colza, cártamo y aceites residuales de cocina. Con base a pruebas realizadas en motores diésel, utilizando biodiesel como combustible, se encuentra que, se puede implementar al biodiesel como un combustible alternativo para motores diésel convencionales existentes, sin necesidad de hacer grandes modificaciones en el sistema mecánico de los motores.

Biodiesel (del griego bio- vida + diésel de Rudolf Diesel) se refiere a un diésel equivalente, un combustible derivado de recursos biológicos. Se le llama biodiesel, porque es una variedad de esteres basados en la oxigenación de combustibles de fuentes biológicas renovables. Químicamente, el biodiesel se define como el monoalquil ester de ácidos grasos de cadenas largas derivado de biolípidos renovables. El biodiesel es un combustible renovable que tiene muchas ventajas comparadas con el diésel, tales como, que es una energía renovable, es un recurso doméstico, contribuye a aliviar la dependencia de los combustibles derivados del petróleo, es biodegradable y no tóxico. El biodiesel tiene un perfil de emisión de combustión más favorable, tiene menos emisiones de monóxido de carbono, partículas de materias e inquemados. El bióxido de carbono producido se puede utilizar en un proceso de fotosíntesis, y de esta manera se minimiza el impacto de la combustión de biodiesel en los gases de efecto invernadero. El biodiesel tiene un punto de inflamación relativamente alto (150 °C). Es menos volátil y seguro de transportar o manejar que el diésel (Demirbas, 2008).

La utilización de biodiesel o aceites vegetales en motores de combustión interna fue reportada en 1920-1930 y en la segunda guerra mundial, Alemania, Japón, Argentina, Bélgica, Italia, Francia, Reino Unido, Portugal y China han examinado y usado diferentes tipos de biocombustibles. Sin embargo, los combustibles derivados del petróleo son más baratos que los combustibles alternos. Las preocupaciones recientes de la degradación del ambiente y el agotamiento de los combustibles fósiles dan un salto inicial a la producción de biodiesel, porque es una solución factible para estos problemas (Demirbas, 2008).

En el año de 1988, el término biodiesel fue usado por primera vez (Knothe, 2001). 1900, en la Exposición Universal realizada en París, se hizo la primera demostración del motor diésel, en un capítulo del libro titulado "Perspectivas históricas de los combustibles diésel vegetales a base de aceite", describe que el motor diésel construido por la compañía Otto puso a prueba el uso de aceite de cacahuate. También menciona que el gobierno francés estaba interesado en los combustibles de aceites vegetales para motores diésel, debido a su disponibilidad en sus colonias en África, con el fin de eliminar la necesidad de importar combustibles líquidos o carbón (Knothe, 2001).

El conocimiento de que los aceites vegetales se podrían utilizar como combustibles del motor diésel, daba una sensación de autosuficiencia energética a los países productores de cultivos oleaginosos, especialmente para los países de África en la década de 1940 (Knothe, 2001). Este fue el caso durante los años de la Segunda Guerra Mundial, donde incluso en Brasil, se prohibió la exportación de aceite de semilla de algodón que podría ser utilizado como un sustituto del diésel. En China, aceite de tung y otros aceites vegetales se utilizan para producir una versión de gasolina y queroseno. Motivada por la escasez de combustible durante

Capítulo 1

la Segunda Guerra Mundial, la India realizó una investigación sobre la conversión de una variedad de aceites vegetales en diésel.

El biodiésel es una alternativa a los combustibles fósiles, debido a que se considera como un combustible renovable. Se produce a partir de grasas animales y aceites vegetales. En la Figura 1.5 se muestra la síntesis de la transesterificación para la formación de biodiésel.

El biodiésel se define como un biocombustible sintético mono-alquil ester de cadenas largas de ácidos grasos derivado de aceites vegetales y grasas animales. También se le denomina B100 (Demirbas, 2008).

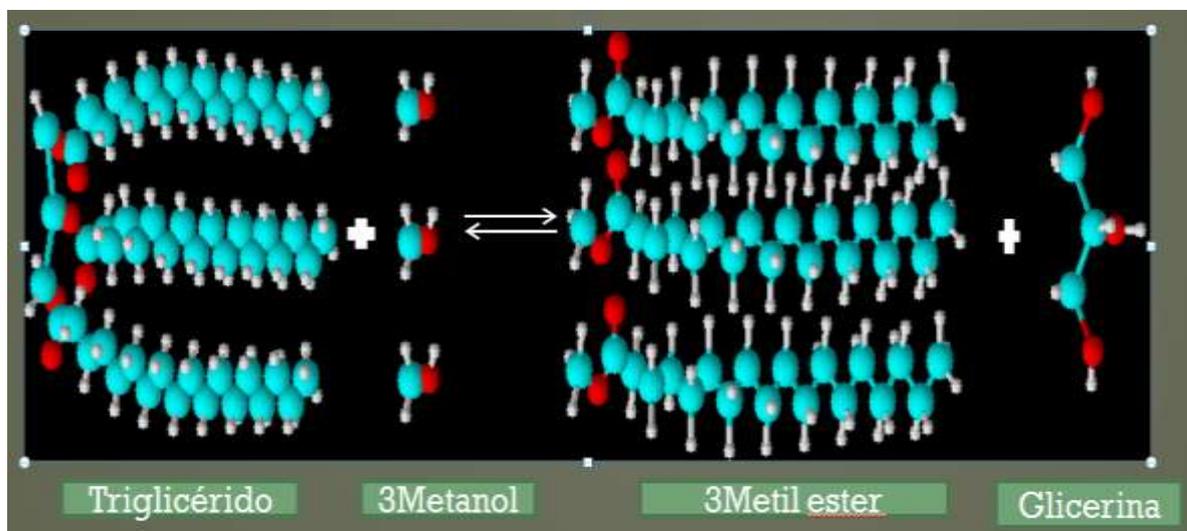


Figura 1.5. Reacción de transesterificación.

En términos generales, el biodiésel es un combustible renovable para los motores diésel derivado de los aceites naturales, tales como el aceite de soya que cumple con las especificaciones de las ASTM 6751. En términos técnicos (ASTM 6751) el biodiésel es un combustible para motores diésel definido como monoalquil ester de ácidos grasos de cadenas largas derivado de aceites vegetales o grasas animales, designado como B100 y que cumple con los requerimientos de la ASTM D 6751.

Hay otras fuentes de aceite para producir biodiésel: almendra, andiroba (*Carapa guianensis*), babasú (*Orbignia sp.*), Cebada, camelina (*Camelina sativa*), coco, copra, Cumarú (*Dipteryx odorata*), *Cynara cardunculus*, aceite de pescado, el maní, la *Jatropha curcas*, karanja (*glabra Pongamia*), laurel, *Lesquerella fendleri*, *Madhuca indica*, microalgas (*Chlorella vulgaris*), avena, piqui (*Caryocar sp.*), semilla de amapola, arroz, semilla de goma, ajonjolí, sorgo, semillas de tabaco y trigo. (Demirbas, 2008).

Químicamente, los aceites vegetales y grasas son esteres carboxílicos derivados de los alcoholes simples de glicerina y se conocen como triglicéridos; éstos se pueden derivar de diferentes ácidos carboxílicos. Las moléculas de los triglicéridos difieren en la naturaleza de la cadena alquilo unido al glicerol. Las propiedades de los diversos ácidos varían de grasa a grasa, cada grasa tiene su composición característica. Los esteres de glicerina y una mezcla variable de ácidos grasos, contienen ácidos grasos libres y diglicéridos. Los Aceites vegetales y grasas de triglicéridos incluyen aceites y grasas; el aceite de linaza, aceite de ricino y aceite de tung se utilizan en lubricantes vegetales no sólo comestibles sino también como pinturas, cosméticos, productos farmacéuticos y otros fines industriales. (Demirbas, 2008).

Se han identificado más de 350 oleaginosas, de las cuales, la soya, palma, girasol, cártamo, semilla de algodón, semilla de colza, y aceites de cacahuete se consideran como materia prima para la producción de biocombustibles potencialmente alternativo para los motores diésel (Demirbas, 2008). En la Tabla 1.5 se presentan los aceites especiales para la producción de biodiésel.

Capítulo 1

Tabla 1.5. Aceites especiales para la producción de biodiesel (Demirbas, Biofueles. Securing the planets energy needs, 2008).

Grupos	Fuentes de aceites
Principales aceites	Aceites de coco (de copra), maíz, semillas de algodón, canola (una variedad de semillas de colza), olivo, cacahuate, cártamo, sésamo, aceite de soya y semillas de girasol.
Los aceites de semillas	Almendra, anacardos, avellanas, nueces de macadamia, pacanas, pistaches y nueces.
Otros aceites comestibles	Amaranto, albaricoque, argán, alcachofa, aguacate, babasú, laurel, nuez de haya, ben, nuez de sebo de Borneo, algarrobos pod (algarrobo), corozo, semillas de cilantro, falso lino, semillas de uva, cáñamo, semillas de ceibo, Lallelantia, semilla de limón, fruta Macauba (Acrocomia sclerocarpa), semilla de hierba de la pradera, la mostaza, semillas de okra (semillas de hibiscus), semillas de perilla, pequi, (semilla Caryocar brasiliensis), piñones, semillas de amapola, semilla de ciruela pasa, quinua, ramtil (Guizotia abyssinica semilla o Níger guisante), salvado de arroz, el sebo, el té (Camellia), cardo (Silybum marianum semillas), y germen de trigo.
Aceites no comestibles	Las algas, árbol babasú, copaiba, jatropha, jojoba, karanja, mahua, arbusto leche, Nagchampa, neem, semillas de árbol de goma, árbol de algodón de seda, y alto.
Otros aceites	Castor, el rábano y el tung.

1.2.1. Grupos fuentes de aceites

En 1900, por primera vez se utilizaron los aceites vegetales como combustible. Las ventajas de los aceites vegetales es que son líquidos, están disponibles, son renovables, tienen bajo contenido de azufre y contenido aromático, y son biodegradables. Las principales desventajas de los aceites vegetales al usarse directamente en los motores son su alta viscosidad, baja volatilidad y la reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturados. Los problemas causados en el motor se pueden clasificar de la siguiente forma: residuos de coque en los inyectores, más depósitos de carbono, coque adherido en los anillos y problemas en la lubricación del aceite. Todos los aceites son extremadamente viscosos, con viscosidades de 10 a 17 veces más que el D2 (D2 es un combustible que se usa en los motores diésel con 10 a 20 carbonos).

Una variedad de biolípidos se pueden usar para producir biodiesel, estos son: (a) aceites vírgenes, aceites de soya y colza son los más utilizados, aunque hay otros cultivos como; mostaza, aceite de palma, el girasol, el cáñamo, e incluso las algas son prometedoras; (b) aceites residuales de cocina; (c) grasas animales, incluyendo sebo, manteca de cerdo, y grasa amarilla; y (d) los aceites no comestibles como el aceite de jatropha, aceite de neem, aceite mahua, aceite de ricino, aceite de resina, etc.

Las algas pueden crecer prácticamente en cualquier lugar en la que haya suficiente luz solar. Algunas algas crecen en aguas salinas. La diferencia más significativa de los aceites de algas, y por tanto la conversión de biodiesel. Algunas estimaciones dicen que la producción (por hectárea) de aceite a partir de algas es más de 200 veces el rendimiento de los aceites de plantas vegetales con mejores resultados [4]. Las microalgas son organismos fotosintéticos que crecen más rápido, que pueden completar un ciclo de crecimiento en pocos días. Aproximadamente 46 toneladas de aceite por hectárea por año se pueden producir de algas diotemeas. Las diferentes especies de algas producen diferentes cantidades de aceites. Algunas algas producen arriba del 50 % de aceite en peso [4].

1.2.2. Producción de biodiesel

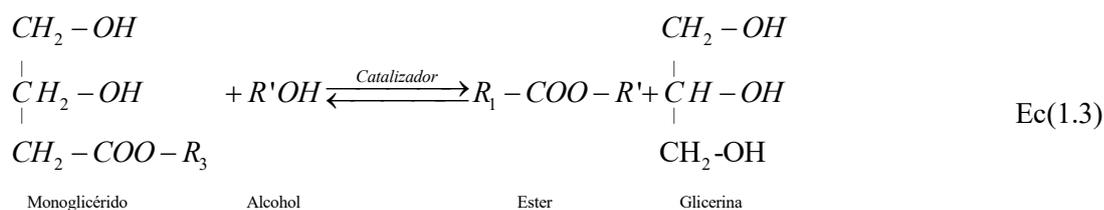
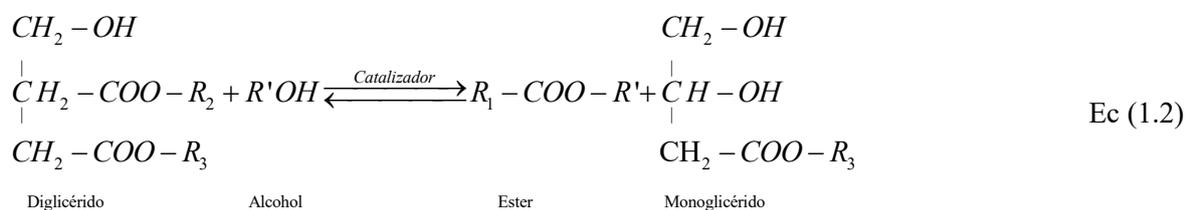
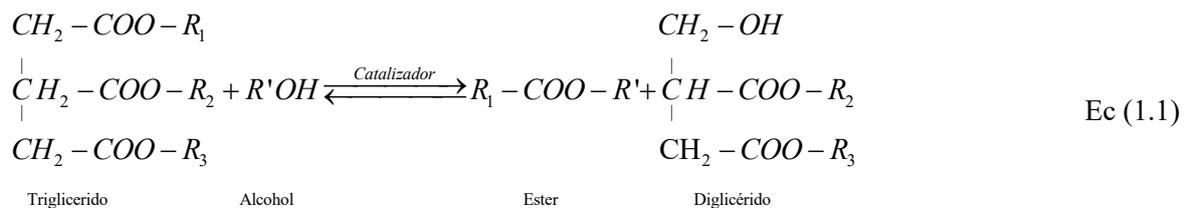
Los ARC, contienen las cantidades de agua que incrementan la hidrólisis de los triglicéridos y el porcentaje de ácidos grasos libres en el aceite. El agua y los ácidos grasos contenidos tienen una influencia negativa

Capítulo 1

Al utilizar los ARC para la producción de biodiesel se tiene también la separación de esteres de ácidos grasos y glicerol y la formación de ácidos poliméricos y diméricos y glicéridos. Si la viscosidad del ARC se incrementa, en el proceso de saponificación, la masa molecular y el índice de yodo decrecen. Sin embargo, los jabones consumen parcialmente la reducción de la conversión final y la catálisis. Más del 80 % del aceite residual de cocina se produce en los hogares y controlar esto implica enormes inversiones, como es la disposición de los aceites residuales y el alto costo de su tratamiento (Alcantara y Col., 2000), (Lam y Col., 2011). Hay varios métodos para producción de biodiesel a partir de ARC, y se pueden dividir en tres grupos: a) transesterificación homogénea, b) heterogénea y c) no catalítica.

1.2.3. Reacciones de producción de biodiesel

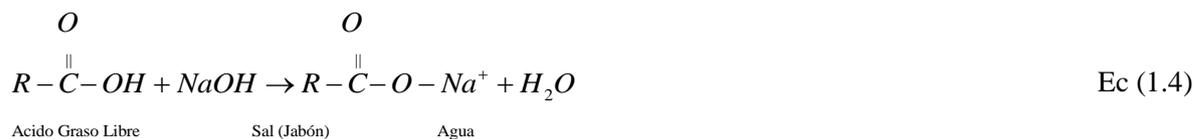
El biodiesel se obtiene a partir de aceites y grasas vegetales o animales de cualquier tipo. Estos están constituidos principalmente por triglicéridos (~95%) y pueden contener en distintas proporciones ácidos grasos libres, mono- y diglicéridos, fosfolípidos e insaponificables, entre otros. Comúnmente el biodiesel es obtenido mediante la reacción de transesterificación de los triglicéridos con alcoholes de cadena corta, típicamente metanol o etanol. Para obtener velocidades de conversión razonables es necesario utilizar catalizadores. Las reacciones involucradas ocurren de manera consecutiva como se muestra en las Ec. (1.1), Ec (1.2) y Ec (1.3) El triglicérido pierde una cadena carboxílica que se transforma en ester (metílico o etílico dependiendo del alcohol utilizado), generando un diglicérido. Éste reacciona nuevamente generando otro ester y el monoglicérido, que luego se transforma en glicerina y ester.



Los catalizadores pueden ser básicos o ácidos, siendo los primeros ampliamente utilizados ya que presentan altas velocidades de reacción en condiciones moderadas. Sin embargo, los catalizadores básicos presentan el inconveniente de producir jabones, ya sea por neutralización de los ácidos grasos presentes en la materia prima (Ec. 1.4), o bien por saponificación de los glicéridos cuando se tiene presencia de agua en el sistema reaccionante (Ec. 1.5). La formación de jabones es indeseable ya que consume parcialmente el catalizador, dificulta las etapas de separación y purificación del biodiesel, y disminuye el rendimiento del proceso (Talebian-Kiakalaieh y Col., 2013). Es por ello que la materia prima utilizada para la producción de biodiesel con catálisis básica debe presentar el menor contenido posible de ácidos grasos libres y humedad. Sin embargo, es posible utilizar otras materias primas no refinadas o con alto contenido de acidez o fosfolípidos

Capítulo 1

Los catalizadores pueden ser básicos o ácidos, siendo los primeros ampliamente utilizados ya que presentan altas velocidades de reacción en condiciones moderadas. Sin embargo, los catalizadores básicos presentan el inconveniente de producir jabones, ya sea por neutralización de los ácidos grasos presentes en la materia prima (Ec. 1.4), o bien por saponificación de los glicéridos cuando se tiene presencia de agua en el sistema reaccionante (Ec. 1.5). La formación de jabones es indeseable ya que consume parcialmente el catalizador, dificulta las etapas de separación y purificación del biodiesel, y disminuye el rendimiento del proceso (Talebian-Kiakalaieh y Col., 2013). Es por ello que la materia prima utilizada para la producción de biodiesel con catálisis básica debe presentar el menor contenido posible de ácidos grasos libres y humedad. Sin embargo, es posible utilizar otras materias primas no refinadas o con alto contenido de acidez o fosfolípidos para la obtención de biodiesel. Es necesario utilizar otro proceso de producción, distinto al convencional realizado con catálisis básica. La reacción de neutralización de los ácidos grasos es la siguiente



La reacción de saponificación del grupo ester se expresa de la siguiente manera



Para materias primas refinadas, o parcialmente refinadas, al finalizar la etapa de reacción se produce la separación de fases. Dichas fases son *biodiesel* y *glicerina*. La *fase glicerina* es rica en este compuesto, el hecho de ser la fase más polar, concentra una mayor proporción de metanol, jabones, catalizador y otras impurezas. La denominada *fase biodiesel* está compuesta principalmente por ésteres, en menor proporción contiene metanol, glicerina disuelta, catalizador, jabones y mono-, di- y triglicéridos no reaccionados, entre otros. Algunas de estas impurezas deben ser extraídas a fin de cumplir con las especificaciones del combustible para el correcto funcionamiento del motor, y manejo seguro. Las etapas de purificación consisten esencialmente en operaciones de evaporación, extracción comúnmente llamado *lavado* y secado. La secuencia en que se realizan estas operaciones variará de acuerdo a las alternativas tecnológicas disponibles, esto depende de la escala de producción.

1.2.4. Reacción de transesterificación

La transesterificación de aceites vegetales con alcohol es el mejor método para la producción de biodiesel. Hay dos métodos de transesterificación. Los cuales son: a) con catalizador y b) sin catalizador. La utilización de diferentes tipos de catalizador mejora la tasa de conversión de biodiesel. La reacción de transesterificación es reversible y el exceso de alcohol cambia el equilibrio del lado de los productos (Soriano y Col., 2005), (M & J. y Col., 2007), ((Talebian-Kiakalaieh, 2013).

Muchos alcoholes se pueden utilizar en la reacción de la transesterificación, incluyendo, metanol, etanol, propanol y butanol. La aplicación del metanol es más factible porque es menos costoso; sus propiedades físicas son buenas, y también tiene ventajas químicas, como su polaridad y de que sus cadenas son más cortas.

La reacción de transesterificación envuelve algunos parámetros críticos, que influyen significativamente en la conversión final y en el rendimiento. Los parámetros más importantes son: la temperatura de reacción,

Capítulo 1

contenido de ácidos grasos libres contenido en el aceite, tipo de catálisis, la cantidad de catalizador, tiempo de reacción, relación molar de alcohol aceite, el uso de co-solvente y la intensidad de mezclado.

1.2.5. Catálisis homogénea

1.2.5.1. Catálisis básica

Muchos investigadores han usado la catálisis alcalina (NaOH, KOH, $\text{CH}_3\text{-ONa}$) para la producción de biodiesel, porque estos catalizadores son baratos y están disponibles (Atapour & Kariminia, 2011); sin embargo, el proceso tiene algunas limitaciones como es el alto consumo de energía, que a su vez causa un incremento en el costo de equipamiento de capital y los usos de seguridad. Además este proceso es altamente sensible con el contenido de agua y debido a que se puede saponificar, reduciendo el rendimiento, además se dificulta el proceso de separación del glicerol, generando una emulsión (KS, 1994), provocando problemas en la purificación y recuperación de metil ester. Hay varios reportes acerca de los efectos del aceite del contenido de los ácidos grasos libres contenidos en el reactor con catálisis básica.

Arquiza et al. (Arquiza, et al., 2000) Investigaron la producción de biodiesel a partir de aceite de coco con metanol y NaOH como catalizador. También evaluaron los efectos de algunos parámetros de operación, como la temperatura de reacción (30-65 °C), la relación molar metanol aceite (3:1, 6:1 y 9:1), y el porcentaje en peso del catalizador (0.1 %, 0.5%, y 1%). El resultado fue un rendimiento del 94% en condiciones óptimas, con temperaturas de reacción entre 60-65 °C, 0.5% de porcentaje en peso de catalizador y una relación molar de 6:1 metanol aceite. Hay reportes de la producción de biodiesel a partir de aceite residual de cocina en presencia de NaOH como catalizador. Además, se evaluó la transesterificación de aceite residual de cocina con metanol y con NaOH como catalizador. El resultado fue de un rendimiento del 94.5 %. Las condiciones óptimas de la reacción se obtuvieron para una temperatura de reacción de 60 °C, un porcentaje en peso de 0.8%, y un tiempo de reacción de 20 min. (Georgogianni, et al., 2007) reportaron que el aceite residual de soya y una mezcla de aceite de algodón y aceite de soya con NaOH como catalizador y metanol tienen las mismas propiedades.

Meng et. Al. Produjeron biodiesel a partir de ARC con metanol y NaOH como catalizador. Ellos investigaron los efectos de diferentes parámetros de operación como conversión y calidad del producto. Estos parámetros incluyen la relación molar metanol aceite (3:1, 5:1, 6:1, 7:1 y 8:1), la cantidad de catalizador (0.5, 0.7, 1, 1.1, 1.2 de porcentaje en peso), el tiempo de reacción (30, 50, 60, 70, 90 y 110 min), y la temperatura de reacción (30, 40, 45,50,60 y 70 °C). Ellos alcanzaron conversiones del 80 % a condiciones óptimas (relación molar de 6:1, 0.7% en peso de catalizador, 90 min de tiempo de reacción y una temperatura de reacción de 50 °C). Tomasevic y Siler-Marinkvic (Tomasevic & Siler-Marinkovic, 2003) reportaron los resultados de la producción de biodiesel con aceite residual de semillas de girasol con una relación molar metanol aceite de 6:1, con un índice de acidez 1 % KOH/g, una temperatura de reacción de 25 °C y un tiempo de reacción de 30 min; también reportaron para un tiempo de reacción de 90 min, y concluyeron que el incremento de la cantidad de catalizador y alcohol no tienen ningún efecto sobre la conversión. Refaat et al (Refaat, et al., 2008) investigaron la producción de biodiesel a partir de ARC y diferentes relaciones molares de metanol aceite (3:1, 6:1 y 9:1), y KOH y NaOH como catalizador con diferentes concentraciones (0.5 % y 1 % peso de aceite) y para temperaturas de reacción de 25 y 65 °C. Las condiciones de una relación molar de 6:1, 1 % en peso de catalizador KOH y una temperatura de reacción de 65 °C producen las conversiones más altas, de alrededor del 98.16 %; también reportaron que al utilizar el KOH hay un incremento de la conversión del 1 % en comparación con el NaOH. Allawzi y kandah (Allawzi & Kandan, 2008) reportaron la transesterificación de aceite residual de soya con diferentes concentraciones de etanol (30-40 vol %), KOH (9-14 g/l) y el tiempo de reacción de 30-40 min; los resultados fueron una conversión del 78.5 % en volumen, para las condiciones de 12 g/l de concentración de catálisis y 30 % en volumen de etanol. Algunos investigadores comparan la actividad del catalizador, comparando el NaOH y el KOH y concluyeron que el KOH reacciona más rápido que el NaOH para la reacción de transesterificación y

Capítulo 1

creen que es el mejor catalizador para aceite residual de cocina. Dorado et al (Dorado, et al., 2004) se enfocaron sobre la producción de biodiesel a partir de diferentes tipos de aceites vegetales, como aceite de palma y grasa hidrogenadas de Brasil con 5.12% de ácidos grasos libres, aceite de olivo español con 2.24 % de ácidos grasos libres y una mezcla de aceite vegetal alemán, con 1.28 % de ácidos grasos libres y el KOH como catalizador durante una reacción de transesterificación en dos etapas; y reportaron que el rendimiento es de 89-95 %. Además, otros investigadores han reportado que el proceso de transesterificación en dos etapas es mejor que la reacción de una etapa, debido a que se requiere menor temperatura de reacción, menos cantidad de alcohol y la misma cantidad de catalizador, alcanzando altas conversiones.

1.2.5.2. Catálisis ácida

La catálisis ácida es insensitiva para los ácidos grasos libres y se tienen mejores resultados con los aceites vegetales y cuando los ácidos grasos libres son mayores al 1 %. Sin embargo, el ácido puede producir un gran número de interacciones con la sal, provocando la corrosión. Algunos investigadores han usado ácidos inorgánicos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfatado y ácido hidrocloreídrico en el proceso de transesterificación; el ácido se mezcla directamente con el aceite vegetal. Los pasos de esterificación y la transesterificación ocurren en un estado simple, porque los ácidos tienen reactivos de esterificación y juegan un papel de solvente en este proceso. Estos tipos de catalizadores tienen una reacción muy lenta, incrementado el tiempo de reacción (Talebian-Kiakalaieh, Amin; Saidina Amin, Nor Aishah; Mazaheri, Hossein, 2013).

Nye et al (Nye, et al., 1983) usaron diferentes tipos de alcoholes como metanol, etanol, 1- propanol, 2- propanol, 1-butanol, 2 etanol, H_2SO_4 y KOH como catalizador con ARC. Reportaron que los esteres catalizados por esteres tienen mayor conversión, comparado con la reacción de catalizador alquil. Sin embargo, esta reacción incrementó el tiempo de reacción. Recientemente, un gran número de investigadores utilizaron ácidos de Lewis o Bronsted como un catalizador para la producción de biodiesel en ambos tipos de proceso homogéneo y heterogéneo.

Di Serio et al. (Talebian-Kiakalaieh, Amin; Saidina Amin, Nor Aishah; Mazaheri, Hossein, 2013) utilizaron como catalizadores a las sales carboxílica de Cadmio, Plomo y Zinc para producir biodiesel con altos contenidos de ácidos grasos libres. Soriano et al (Soriano, et al., 2005) reportaron el uso de catálisis ácida de Lewis homogénea para la producción de biodiesel como THF y $AlCl_3$ o $ZnCl_2$, con diferentes temperaturas de reacción y tiempos de reacción para la producción de metil ester, y obtuvieron una conversión del 98 %, para una temperatura de reacción de 110 °C, una relación molar de alcohol aceite 12-24, un tiempo de 18 horas y 5 % $AlCl_3$ como catalizador. También, obtuvieron conversiones del 48 % para una relación molar de 60 y tiempos de reacción de 24 horas, y $ZnCl_2$ como catalizador. Concluyeron que el $AlCl_3$ es más fuerte y más efectivo que el $ZnCl_2$ (Talebian-Kiakalaieh, Amin; Saidina Amin, Nor Aishah; Mazaheri, Hossein, 2013).

Freedman et al (Freedman, et al., 1986) encontró que la transesterificación con aceite de soya, metanol, y 1 % en peso de ácido sulfúrico, una temperatura de 65 °C, con una relación molar 30:1 metanol aceite de soya requiere de de aproximadamente de un tiempo de reacción de 69 h para alcanzar una conversión de biodiesel de más del 90 %. Una ventaja de un ácido en el método de catálisis, es que éste es independiente de los ácidos grasos libres y este método no requiere de un proceso de pre tratamiento. Esta ventaja hace que el catalizador ácido sea el método adecuado para el ARC, que normalmente tiene ácidos grasos libres de más del 2 % en peso.

Al-Widyan y Al-Shoukh (Al-Widyan & Al-Shokh, 2002) demostraron que la catálisis ácida es prometedora para la transesterificación de aceites residuales de cocina. Ellos usaron aceite residual de palma como materia prima y ácido sulfúrico y ácido hidrocloreídrico como catalizador con diferentes concentraciones y agregaron 100 % más alcohol. Los resultados revelaron que a mayor concentración de ácido se puede producir metil ester con baja gravedad específica en tiempos cortos. Las condiciones óptimas fueron 2.25 M

Capítulo 1

de ácido sulfúrico, una temperatura de 90 °C y un tiempo de reacción de 3 horas; además, reportaron que el ácido sulfúrico es mejor que el ácido hidroclicórico para producir un biodiesel de baja gravedad específica. Mientras tanto, Miao et al (Miao & Li, 2009) investigaron la producción de biodiesel a través de la reacción de catálisis ácida altamente efectiva con ácido trifluoroacético. Consideraron diferentes rangos de relaciones molares de metanol aceite 5:1- 60:1, concentraciones de catalizador de 0.0-3.0 M, temperatura de reacción 100 °C -120 °C y tiempos de reacción de 1.7 h. Los resultados que reportaron fue de una conversión del 98.4 %, para una condición de 2.0 % en masa de catalizador, una relación molar de metanol aceite de 20:1, una temperatura de reacción de 120 °C y un tiempo de reacción de 5 horas. Wang et. Al. usaron aceite residual de cocina, con cuatro niveles de catálisis ácida (ácido sulfúrico 3, 4, 5, 6 de porcentaje en peso); relación molar de metanol aceite (10:1, 12:1, 16:1, 20:1, 24:1) y diferentes tiempos de reacción (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 horas) con una temperatura de reacción de 95 °C. La mejor conversión fue del 96 % con las condiciones de 4:1 de peso de catalizador, una relación molar de 16:1 de metanol aceite, un tiempo de reacción de 10 horas y con una temperatura de reacción de 95 °C.

1.2.5.3. Aminas líquidas en la producción de biodiesel

Las aminas líquidas se usan como catalizador en el proceso de transesterificación de ARC, aceite de soya y sebo, hay cuatro tipos de aminas basadas en la catálisis amina dietil, amina etanol dietil, tetra metil dietano etano (TEMED por las siglas en inglés) y tetra metil hidróxido de amonio (TMAH). La mejor conversión que se obtuvieron fue de 98 %, utilizando la TMAH para una temperatura de 65 °C y un tiempo de reacción de 90 min, pero este método requiere de más aminas líquidas (Talebian-Kiakalaieh, Amin; Saidina Amin, Nor Aishah; Mazaheri, Hossein, 2013).

1.2.5.4. Catálisis en dos etapas

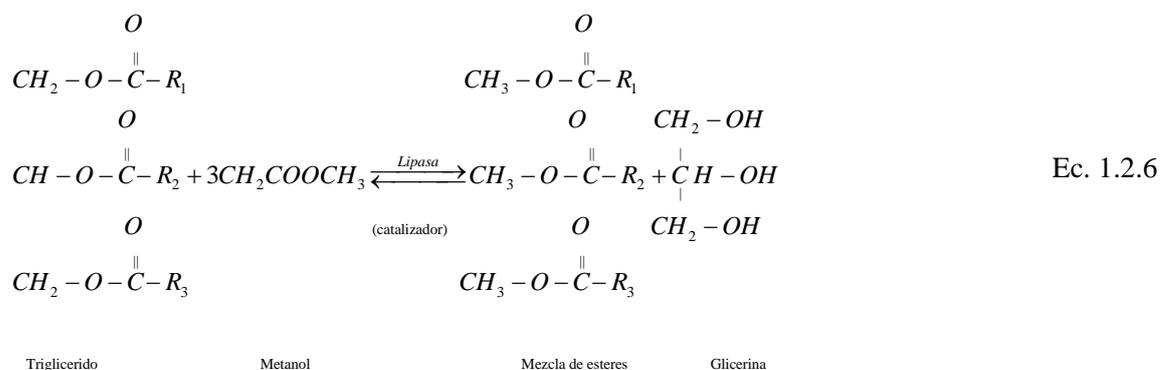
Los mayores problemas que se presentan en la transesterificación por catálisis básica y ácida es que las reacciones son lentas, y hay que hacer la separación de metil ester y glicerol; muchos investigadores eligieron usar la transesterificación ácida y básica en dos etapas, para eliminar estos problemas. En el primer paso, se realiza la esterificación de los ácidos grasos libres con catálisis ácida disminuyendo los niveles de ácidos grasos libres a menos del 1 %; y en el segundo paso, se lleva a cabo la transesterificación de aceites residuales de cocina con catálisis básica. Fan et. al. investigaron la producción de biodiesel a partir de aceites residuales con catálisis ácida y básica en dos etapas. En la primera etapa, la esterificación ácida se realizó con una relación molar de alcohol aceite 4.5:1-18:1. Para las dos etapas, las condiciones óptimas fueron de 40:1 de relación molar de metanol aceite y 5 % de ácido sulfúrico. Los niveles de ácidos grasos libres disminuyeron del 11 % al 0.41 % (una reducción del 96.3 %) con una temperatura de reacción de 55 °C, y un tiempo de reacción de 1.5 horas. Después de la esterificación, la transesterificación fue llevada a una relación molar 6:1 de metanol aceite, con 1% en peso de hidróxido de potasio. Wang et al. investigaron la reacción de transesterificación de catálisis ácida tradicional con ácido sulfúrico y la transesterificación en dos etapas, usó sulfato ferroso (2 - 0 %) como catalizador en la catálisis básica, 1.0 % hidróxido de potasio (NaOH). Los resultados indican que, con el método de un solo paso, la conversión fue de 90 %, las condiciones óptimas fueron una relación molar 20:1, metanol aceite, 10 horas de tiempo de reacción, con una temperatura de reacción de 95 °C; sin embargo, con el sistema en dos etapas fue diferente, la mayor conversión fue de 97.22 % a condiciones de una relación molar metanol aceite de 10:1, el tiempo de reacción de 4 horas con una temperatura de reacción de 95 °C. Con estos resultados, los investigadores argumentan que la transesterificación en dos etapas tiene más ventajas, tales como, no se hacen tratamientos de residuos ácidos, se tiene una eficiencia alta, bajo costo del equipo y facilita la recuperación del catalizador comparada con las limitaciones de una sola etapa.

Varios investigadores han probado que la transesterificación en dos etapas es mejor que la de una etapa simple. En general, se obtiene una mejor conversión, las cuales son del alrededor del 30 % en comparación con la transesterificación en una etapa. (Encinar, et al., 2007).

Capítulo 1

1.2.6. Catálisis enzimática

Lipasa (proteínas solubles en agua con organismos vivos) pertenece a la clase de enzimas de hidrolasas y divisiones de catálisis de las cadenas de ésteres de triglicéridos dentro de los ácidos grasos libres di y monoglicéridos (actividad suficientemente alta) y hace posible la síntesis de ésteres. (Esterificación, transesterificación, interesterificación) en baja medida de agua. Las enzimas operan en soluciones acuosas y no en aceites. Las lipasas están activas en la interfase entre el aceite y el agua. Las enzimas son generalmente efectivas en la biocatálisis por tener substratos, grupo funcional, y especificidad estereo. La diferencia de NIR en regiones de 6005 y 4425-4430 cm^{-1} , muestran los picos característicos de ésteres de ácidos grasos y triglicéridos (Tariq, et al., 2012). La reacción de transesterificación por catálisis enzimática se expresa de la siguiente manera



-Desventajas

Las enzimas son caras, la actividad de las lipasas es relativamente baja, se requieren largos tiempos de reacción, se hace la desactivación y recuperación de enzimas en agua, que fueron afectadas por contaminantes (fosfatidos).

1.2.7. Transesterificación heterogénea

La reacción homogénea tiene algunas desventajas, como la baja tolerancia hacia los ácidos grasos libres, y el contenido de agua y además, el proceso de purificación es complicado. Sin embargo, los investigadores se han centrado en la reacción heterogénea con catalizadores sólidos para eliminar estos factores. Idealmente, un catalizador sólido debe tener características, tales como, un sistema interconectado de poros grandes, un medio a alta concentración de sitios ácidos fuertes, superficie hidrófoba, y la capacidad de regular la hidrofobicidad de la superficie para evitar el proceso de desactivación. Existe varios tipos de catalizadores heterogéneos, tales como resinas de intercambio iónico, óxidos sulfatados, y catalizadores básicos heterogéneos como el óxido de metal de transición y derivados, base de grupo de boro catalizador heterogéneo, alcalina óxidos de metales y derivado, óxidos metálicos mixtos y derivados, óxidos de metales alcalinos y derivados, material de desecho basado en catalizador heterogéneo, carbono catalizador heterogéneo, y la enzima base heterogénea catalizador; estos catalizadores se han utilizado en varios procesos de producción de biodiesel.

1.2.7.1. Catalizadores sólidos ácidos

Wang et al. investigaron la producción de biodiesel con dos métodos diferentes. Con el primer método, la producción de metil éster de ácidos grasos de ARC se hace con un catalizador sólido ácido; y en el proceso de dos etapas, la producción del metil éster de ácidos grasos se hace con un catalizador ácido convencional. Al comparar los resultados de estos dos métodos, se encontró con el proceso de dos etapas una conversión del 97,02 %; con una proporción molar de metanol aceite de 10: 1; un tiempo de reacción de 4 h; y las temperaturas de reacción fueron de 95 y 65 °C para el primer y segundo pasos, respectivamente; y como catalizadores 2% en peso de sulfato férrico en la primera etapa y en la segunda etapa 1% en peso KOH. Sin

Capítulo 1

embargo, con el método convencional se tenía una conversión de alrededor del 90 %, con una relación molar metanol aceite 20: 1 y un tiempo de reacción de 10 h. El sistema de dos etapas presentó importantes ventajas, tales como ausencia de aguas residuales ácidas; bajos costos de equipo, facilidad de recuperación de catalizador y de alta eficiencia.

Jacobson et al. Trataron de buscar un catalizador ácido sólido más potente para las reacciones de transesterificación y esterificación simultánea, entre estos catalizadores se encuentran WO_3/SiO_2 , Al_2O_3 , MoO_3/SiO_2 , MoO_3/ZrO_2 , WO_3/SiO_2 , y ZS/Si , el estearato de zinc inmovilizada en gel de sílice ZS/Si fue más activo que otros, y se obtuvo una conversión del 98%. La condición óptima fue para una intensidad de mezclado de 600 rpm, una relación molar de metanol a aceite 18: 1, 3% en peso de catalizador, y una temperatura de reacción de 200 °C. Kulkarni et al. evaluaron los efectos de diversas variables sobre la conversión de ester de metilo de aceite de cocina, son residuos de baja calidad y con alto contenido en ácidos grasos libres con 12-tungstosfórico ácido (TPA) como catalizador. Los resultados indicaron que este tipo de catalizador nos es tóxico, es reciclable, es de bajo costo.

Chen y Fang utilizaron un catalizador que prepararon para la mezcla de glucosa de almidón, compuesto por CS0.07300.541 para la producción de biodiesel a partir de aceite de semilla de algodón de residuos con el 55,2% de FFA. El mayor rendimiento fue del 90% durante 12 horas el tiempo de reacción. Además, el catalizador tenía una buena reutilización, y se puede regenerar por tratamiento H_2SO_4 . Corro et al. Informaron de la producción de biodiesel en dos etapas a partir de aceite de cocina usado. En el primer paso, se esterifican con los ácidos grasos libres SiO_2 pretratada por HF; y en el segundo paso, utilizan NaOH como catalizador para la transesterificación de OMA por metanol. Mientras tanto, la cromatografía de gases acoplada a masas indicó que el rendimiento final fue del 96% de metil ester de ácidos grasos. Los resultados mostraron que la actividad del catalizador durante la primera etapa no cambió, incluso después de 10 carreras de esterificación.

1.2.8. Parámetros que determinan la calidad del aceite y del biodiesel

Existe un gran número de análisis para evaluar las características físicas y químicas de las grasas, algunos tradicionales de rutina en la industria y otros que exigen equipo más costoso. Los resultados de estas rutinas dan información sobre la naturaleza, el origen y el posible comportamiento de las grasas en diferentes condiciones de almacenamiento y procesamiento. En la se presentan las normas estándares para la producción de biodiesel, y se muestran los límites para las propiedades del biodiesel.

Los aceites refinados, con o sin refrigeración, pueden embotellarse y venderse directamente; o bien, pueden someterse a otras reacciones físicas y químicas que modifican sus propiedades para hacerlos más funcionales y apropiados para la fabricación de alimentos, como mantecas vegetales para panificación, aceites y grasas para freír, bases para margarinas, aceites para mayonesas y aderezos, coberturas de chocolate, sustitutos de manteca de cacao, estearinas, etcétera; en algunos casos se requiere que las grasas tengan una cierta tendencia a la cristalización y que sean plásticas, en otros, un determinado punto de fusión, de dureza, ciertas propiedades de untuosidad, que resistan la oxidación, etcétera.

Mediante este proceso se transforman los aceites líquidos en semisólidos o sólidos, que se manejan más fácilmente y con una mayor vida de anaquel. Al de soya, con una alta proporción de insaturados que lo hace sensible a la oxidación, la hidrogenación lo convierte en bases grasas para la fabricación de margarinas y mantecas que se conservan sin detrimento por largos periodos.

Capítulo 1

Tabla 1.6. Normas estándares para la producción de biodiesel.

Propiedades	Unidades	Estándares		
		Brasileños ANP 255	Norteamericanos ASTM D-6751	Europeos EN14214
Punto de inflamación	(°C) mín.	100	130	101
Viscosidad cinética a 40 °C	(mm ² /s)	2.5 a 5.5	1.9 a 6.0	3.5 a 5.0
Azufre	(%m/m)	0.0001	0.05	0.0001
Número de cetanos	mín.	45	47	51
Acidez	(mg KOH/g) máx.	0.8	0.8	0.5
Glicerina total	(%m/m) máx.	0.38	0.24	0.25
Densidad a 20 °C	(kg/m ³)	850 900	-	860 a 900 a 15 °C
Contenido de Metanol o etanol	(%m/m) máx.	0.5	-	0.2
Índice de yodo	Máx.	Anotada	-	120
Monoglicéridos	(%m/m) máx.	1	-	0.8
Diglicéridos	(%m/m) máx.	0.25	-	0.2
Triglicéridos	(%m/m) máx.	0.25	-	0.2
Contenido de fósforo	(mg/kg) máx.	10	-	10
Ésteres metílicos de ácido linoléico	(%m/m) máx.	-	-	12

1.2.8.1. Índice de acidez

Es la cantidad de base expresada, en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra, requiere titularse una muestra en un solvente específico para una finalidad específica, ASTM D664. Este índice es importante en el proceso de transesterificación de la producción de biodiesel, ya que indica la cantidad de ácidos grasos que predominan en el aceite. Alta acidez interfiere en la transesterificación alcalina, produciendo jabones (Castro & Castillo-Lima, 2007). En el proceso de transesterificación, los aceites vegetales pueden tener un índice de acidez menor que 1 y todos los materiales pueden ser anhídridos sustancialmente. Si el índice de acidez es mayor que 1, entonces se consumió más NaOH o KOH para neutralizar los ácidos grasos libres (Demirbas, 2008).

1.2.8.2. Índice de saponificación

Se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio, KOH, necesarios para saponificar completamente 1g de aceite. Dado que los aceites están formados principalmente por triglicéridos, y que cada triglicérido necesita 3 moléculas de KOH para saponificarse, el índice de saponificación se puede usar para estimar aproximadamente el peso molecular promedio del aceite utilizado. El índice de saponificación de un aceite decrece con el incremento del peso molecular. En otras palabras, el porcentaje de carbonos e hidrógeno en el aceite se incrementa cuando el peso molecular decrece (Demirbas, 2008).

1.2.8.3. Índice de peróxido (IP)

Mide el grado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite. Los peróxidos son los productos de la descomposición primaria de la oxidación de las grasas, cualquiera que sea su composición. Se forman en los puntos de insaturación de las cadenas de carbonos de los ácidos grasos. Un índice de peróxido alto, indica que hay un proceso de oxidación en marcha. El biodiesel está en proceso de degradación oxidativa (Castro & Castillo-Lima, 2007).

Capítulo 1

1.2.8.4. Índice de solidificación de ácidos grasos (titer)

El índice de solidificación de ácidos grasos es la temperatura a la que los ácidos grasos, saponificados y fundidos, cristalizan al enfriarse lentamente; ofrece información sobre la intensidad de la hidrogenación (Dergal, 2006).

1.2.8.5. Índice de yodo (IY)

El índice de yodo son los mg de yodo que reaccionan con los aceites y que reflejan el promedio de insaturaciones (Dergal, 2006). Este valor proporciona una idea del número de insaturaciones de los ácidos grasos en el aceite. Un aceite totalmente saturado poseerá un IY = 0, mientras que a mayor cantidad de insaturaciones se fijará en ellos una cantidad proporcional de yodo, incrementándose este índice. Un elevado IY indica que el punto de fusión es menor y tiene mejores propiedades de flujo en frío. Un bajo IY indica mejor estabilidad a la oxidación y polimerización (menor riesgo de formación de sólidos), el método por el que está normado es por ASTM D482-91 (Castro & Castillo-Lima, 2007). Con el incremento del índice de yodo (i. e. contenido de dobles ligaduras de cadenas carbono-carbono, $-C=C-$) decrece el poder calorífico del aceite.

1.2.8.6. Densidad

La densidad es otra propiedad importante de los biocombustibles. La gravedad específica es la relación entre la densidad de un líquido y la densidad del agua. La densidad es importante en el desempeño de los motores diésel, ya que la inyección de combustible funciona con un sistema de medición de volumen. Además, la densidad del producto líquido se requiere para la estimación de índice de cetano. La densidad se determina a una temperatura de 298 K de acuerdo a la ASTM D5002-94 (Demirbas, 2008).

1.2.8.7. Número de cetano

El número de cetano es una medida de la calidad de ignición o el retraso de la ignición, y se relaciona con el tiempo requerido de un combustible líquido para la ignición, después de que se inyecta a un motor de ignición de compresión. El número de cetanos se basado en dos compuestos, hexadecano con un cetano de 100 y heptametilnonane con un cetano de 15. La escala de número de cetanos también muestra que las cadenas son lineales; los hidrocarburos saturados tienen alto número de cetano, comparado con las cadenas ramificadas o compuestos aromáticos de pesos moleculares similares y número de átomos de carbono. El número de cetanos es una medida de la calidad de ignición del diésel, un número de cetano alto indica una cadena corta del retraso de ignición. El índice de cetano es un cálculo del valor derivado de la densidad y la volatilidad, obtenido para características de calentamiento del combustible. EL índice de cetano usualmente da aproximaciones razonables cerradas para el número de cetano reales (Demirbas, 2008).

1.2.8.8. Punto de nube y fluidez

Dos importantes parámetros para las aplicaciones a temperaturas bajas de un combustible son el punto de nube y el punto de fluidez. El punto de nube es la temperatura a la que aparece una nube de cristales en un líquido cuando se enfría bajo condiciones que se describen en la ASTM D2500. El punto de fluidez es la temperatura en la que la cera de la solución se gelifica; por lo tanto, es la temperatura más baja a la que el combustible puede fluir. El punto de fluidez es la temperatura más baja a la cual el espécimen se puede mover, y se determina de acuerdo a la norma ASTM D97-96 (Demirbas, 2008).

1.2.8.9. Poder Calorífico

El poder calorífico es la energía química en un combustible. Aunque el número de cetano determina el rendimiento de la combustión. Los valores de los poderes caloríficos de muestras de aceite se miden en un calorímetro de bomba de acuerdo con el método estándar ASTM D2015 (Demirbas, 2008).

Capítulo 1

1.2.8.10. Viscosidad

La viscosidad es una medida de la fricción de fluido interno o la resistencia del aceite a fluir. Cuando la temperatura del aceite se incrementa, la viscosidad decrece, por lo tanto, es capaz de fluir fácilmente. Esto también es importante para el flujo de aceite a través de las tuberías, inyectores u orificios. Cuanto menor sea la viscosidad del aceite, más fácil es para bombear y atomizar y lograr gotas más finas (Demirbas, 2008).

1.2.8.11. Contenido de humedad

El contenido de agua en los combustibles se requiere para medir con precisión el volumen neto del combustible actual en ventas, taxación e intercambios; se utilizan varios métodos para determinar la cantidad de agua en las muestras de aceite, tales como, los métodos de evaporación, destilación, xilano, el método de Karl Fischer de trituración, etc. El contenido de humedad se determina mediante la medición de la masa de una muestra de aceite antes y después de que el agua se elimine por evaporación. Los métodos de destilación se basan en la medición directa de la cantidad de agua extraída de una muestra de aceite por evaporación (Demirbas, 2008).

1.2.9. Cromatografía de gases (GC)

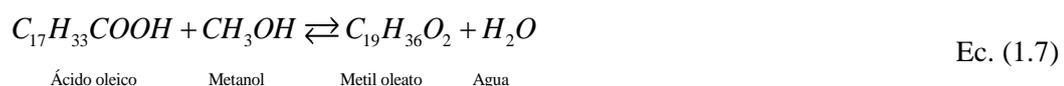
Las cromatografías de gases son técnicas de alta precisión, para la cuantificar los gases de escape de los motores. Sin embargo, las señales se traslapan, el envejecimiento de los patrones y las muestras pueden afectar drásticamente la precisión. La detección por ionización de flama (FID) es el detector más generalizado que se utiliza en la cromatografía de gases. Freedman et all (Freedman, et al., 1984) desarrollaron el primer método de cromatografía de gases para monitorear los ácido grasos tri, di, y monoglicéridos, en la reacción de transesterificación de aceite de soya (Tariq, et al., 2012).

1.2.10. Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja es otra técnica para el monitoreo de la transesterificación de aceites/grasas. Uno de los primeros reportes lo realizó Knothe (Knothe, 1999), quien desarrolló el método para la región espectral infrarroja cercana (NIR), para la reacción de transesterificación del aceite de soya, los cuales se basan en la la diferencia de NIR en regiones de 6005 y 4425-4430 cm^{-1} , donde se muestran los picos característicos del esteres de ácidos grasos y triglicéridos (Tariq, et al., 2012).

1.2.11. Esterificación

El modelo cinético empleado para la esterificación del ácido oleico es reportado por Tesser et al. (2010), y propone el estudio experimental de la esterificación con un reactor Bach usando dos diferentes tipos de sustratos para dicha esterificación: una mezcla modelo de aceite de soya acidificado artificialmente con ácido oleico y una mezcla comercial de aceites y ácidos grasos libres (oleínas), la concentración de los ácidos grasos libres contiene en peso más del 95 % de ácido oleico, cada una de las mezclas en presencia de metanol y usando resina de intercambio ácido como catalizador. La reacción de esterificación es la siguiente



1.2.12. Transesterificación

Es la reacción de una grasa o aceite de triglicéridos con un alcohol para formar un ester y un glicerol. La Ec (1.7) muestra la reacción de transesterificación de triglicéridos. Usualmente se una un catalizador para proveer la tasa de reacción y la conversión. Porque la reacción es reversible, los excesos de alcohol se usan para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos.

Capítulo 1

1.3. Reacciones químicas en el biodiesel

1.3.1. Ecuación de velocidad reacción

1.3.1.1. Mecanismo de reacción

Existen dos tipos de transesterificación principalmente, los cuales utilizan catalizadores diferentes:

Transesterificación con catalizador ácido.

Utiliza principalmente HCl y H₂SO₄ como catalizadores. Necesita relaciones molares de alcohol a aceite mayores que la transesterificación alcalina para lograr conversiones a ester satisfactorias. También se favorece este tipo de transesterificación con el incremento de la temperatura de reacción.

-Transesterificación con catalizador básico

Utiliza alcoholatos como agentes catalizadores. Las transesterificaciones con catalizador alcalino proceden a velocidades considerablemente más rápidas que las transesterificaciones con catalizador ácido, por esta razón y debido a que los catalizadores alcalinos son menos corrosivos para el equipo industrial, el catalizador alcalino es más utilizado en las transesterificaciones comerciales. Los alcóxidos de sodio están entre los catalizadores más eficientes usados para este propósito. En cuanto a las relaciones molares, permiten utilizar relaciones molares menores con altas conversiones de aceite vegetal a ester.

-Transesterificación con catalizador alcalino de triglicéridos con alcohol

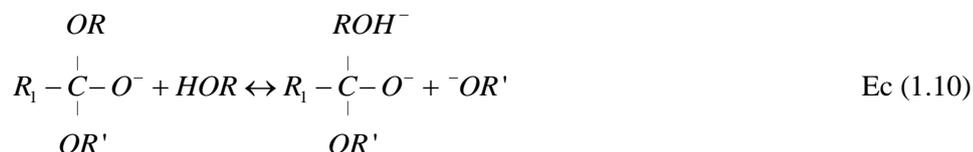
Paso I. Formación del anión del alcohol



Paso II. Formación del compuesto activado intermedio



Paso III. El compuesto activado reacciona con el alcohol para regenerar el anión del alcohol

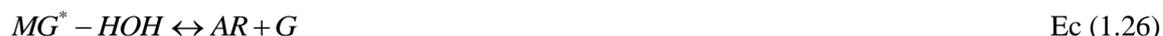
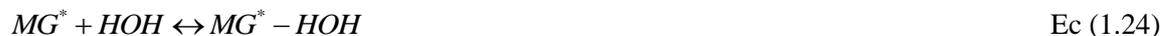
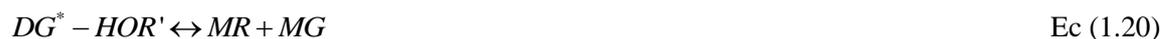
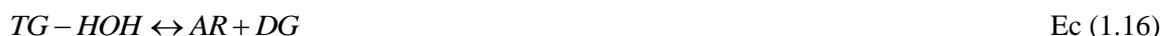


Paso IV. Reacomodo del compuesto intermedio para formar un ester de ácido graso y un diglicérido



Diglicérido → Grupo alquilo de cadena larga Grupo alquilo corto. En el Paso III, el compuesto activado puede reaccionar con el alcohol o con agua, si llega estar presente. A continuación se detallan todas las posibles reacciones que ocurren en la transesterificación del aceite de vegetal con catalizador alcalino:

Capítulo 1



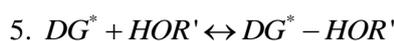
donde:

TG Triglicérido TG^* Triglicérido activado por $R'O^-$ MR Metil Ester \rightarrow AR Ácido Graso \rightarrow MG Monoglicérido \rightarrow G Glicerol \rightarrow HOH Agua.

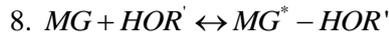
$R'O^-$ Anión del alcohol \rightarrow HOR' Alcohol \rightarrow DG Diglicérido \rightarrow DG^* Diglicérido activado por $R'O^-$ MG^*

Monoglicérido activado por $R'O^-$ AR^* Ácido Graso activado por $R'O^-$

En medio anhidro no ocurren Ec (1.12), Ec (1.14), Ec (1.16), Ec (1.19), Ec (1.21), Ec (1.24) Ec (1.26), Ec (1.27), Ec (1.28), Ec (1.29) Por lo tanto las reacciones que se tendrán en cuenta son:



Capítulo 1



Estas nueve reacciones se pueden resumir en tres, que son las principales en la transesterificación de un aceite vegetal con alcohol:

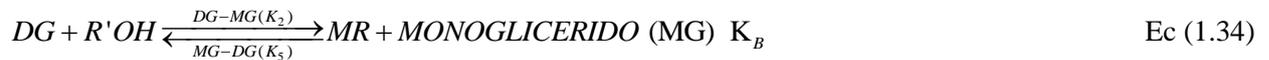
K_A, K_B y K_C

$$K_A = \frac{K_4}{K_1} \quad \text{Ec (1.30)}$$

$$K_B = \frac{K_5}{K_2} \quad \text{Ec (1.31)}$$

$$K_C = \frac{K_6}{K_2} \quad \text{Ec (1.32)}$$

Las constantes de equilibrio e las reacciones se presentan en las Ec (1.33), Ec (1.34) y Ec (1.35)



Estas tres reacciones principales también fueron planteadas como esquema de reacción, los resultados de este trabajo respecto a la cinética pueden ser tomados como referencia.

$$r_{MR} = k_1 \{ [TG][R'OH] - K_A [MR][DG] \} + K_2 \{ [DG][R'OH] - K_B [MR][MG] \} K_3 \{ [MG][R'OH] - K_C [MG][G] \} \quad \text{Ec (1.36)}$$

1.3.1.2. Ecuación cinética de velocidad de reacción

En la transesterificación del aceite de higuera y otros triglicéridos con alcoholes, en la presencia de un catalizador, se producen esteres grasos y glicerol. Los diglicérido y monoglicérido son intermedios. Las reacciones son consecutivas y reversibles y deben tenerse en cuenta en cualquier estudio cinético.

La estequiometría de la reacción de transesterificación en general requiere 1 mol de triglicérido por 3 moles de alcohol más catalizador para dar 3 moles de ester y 1 mol de glicerol.



Para encontrar las constantes de velocidad y orden de la cinética se deben hacer una serie de experimentos variando la relación molar alcohol / aceite, cantidad de catalizador y temperatura de reacción para conocer el efecto de estos sobre la cinética de la reacción.

Para desplazar el equilibrio hacia la producción de metil ester se debe emplear un exceso de alcohol, por esta razón las reacciones directas podrían ser de pseudo- primer orden. Esto es más frecuente en la

Capítulo 1

transesterificación con catalizador ácido, donde relaciones molares de alcohol aceite son del orden de 30:1. En la transesterificación con catalizador alcalino, las relaciones molares empleadas son entre 6:1 y 12:1, las reacciones directas podrían ser de segundo orden. Las reacciones inversas parecen ser de segundo orden. Entre las reacciones principales, se podría afirmar que debido a que las moléculas son más pequeñas y se encuentran menos impedidas en su movimiento, la reacción que produce el glicerol es más factible que la que produce el monoglicérido y ésta es más favorable que la que produce el diglicérido, las constantes de equilibrio tendrían valores en el siguiente orden: $K_C > K_B > K_A$.

Sobre las constantes de velocidad se puede esperar que a medida que aumente la concentración de catalizador, aumente también su valor. Esto depende si la transesterificación se hace con agitación vigorosa que influya sobre la velocidad de reacción. La velocidad de reacción se puede ver incrementada favorablemente con el aumento de la temperatura de reacción, aunque para la transesterificación del aceite de higuera con metanol, usando NaOH como catalizador, temperaturas por encima de los 40°C provocan un endurecimiento del producto.

1.3.1.3. Análisis de los datos cinéticos

Hay dos métodos experimentales de operación y ambos se aplican en reactores CSTRs y TF, tales como los reactores batch. En uno, los datos se obtienen a muy pequeños intervalos de tiempos de reacción, está definido como un sistema de reacción diferencial. Los cambios de concentración son usualmente muy pequeños, que pueden ser asumidos como constante durante el corto periodo de tiempos de reacción. Esto permite un cálculo directo de constantes durante los periodos cortos de tiempos de reacción, y por consiguiente un cálculo directo de la velocidad. La velocidad calculada se puede interpretar como una velocidad promedio desde estas bases de la concentración promedio y una temperatura promedio. Este representa un método aceptable de información obtenida sobre la ecuación. Sin embargo, los problemas experimentales pueden seguir en las medidas de cambios de pequeñas concentraciones. Estas técnicas son usadas por sistemas en el cual se dificulta mantener condiciones isotérmicas. En el segundo método, los datos de la concentración (o presión) se reúnen a lo largo de un intervalo de tiempo. Este modo de operación está definido como un sistema de reacción integral. Los métodos analíticos de análisis siguen enfocados en los sistemas de reacción integral.

Hay dos técnicas analíticas que se pueden usar para el análisis de la experimentación. Estas son: método diferencial, y método de integración.

Los métodos diferenciales no deben ser confundidos con sistema de reacción diferencial, las soluciones se obtienen usando gráficas o significados equivalentes. Considera la reacción irreversible elemental.



La ecuación de la velocidad es

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_A C_A^n \quad \text{Ec (1.39)}$$

Si C_A está dado como una función de tiempo, se puede graficar la velocidad de cambio de C_A con respecto a t sobre LHS de la ecuación (1.38) se obtiene de la tangente a la curva o calculando la pendiente en un punto en el tiempo, como se muestra en la Figura 1.6. La velocidad, dC_A/dt , estará entonces disponible como una función del tiempo, y se escribe como

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_A C_A^n \quad \text{Ec (1.40)}$$

Aplicando logaritmos de ambos lados de la Ec (1.40) dada

Capítulo 1

$$\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log K_A + n \log C_A \quad \text{Ec (1.41)}$$

La Ecuación (1.41) indica que una gráfica de $\log(-dC_A/dt)$ respecto a $\log C_A$ da lugar a ecuación de una línea recta con pendiente n y la intercepción del $\log k_A$, por lo tanto, se muestra que este método, con dos gráficas, genera información sobre ambos, el orden de la reacción y los valores numéricos de la constante de la velocidad de reacción.

$$n = \frac{\log\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_2 - \log\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_1}{\log C_{A_1} - \log C_{A_2}} \quad \text{Ec (1.42)}$$

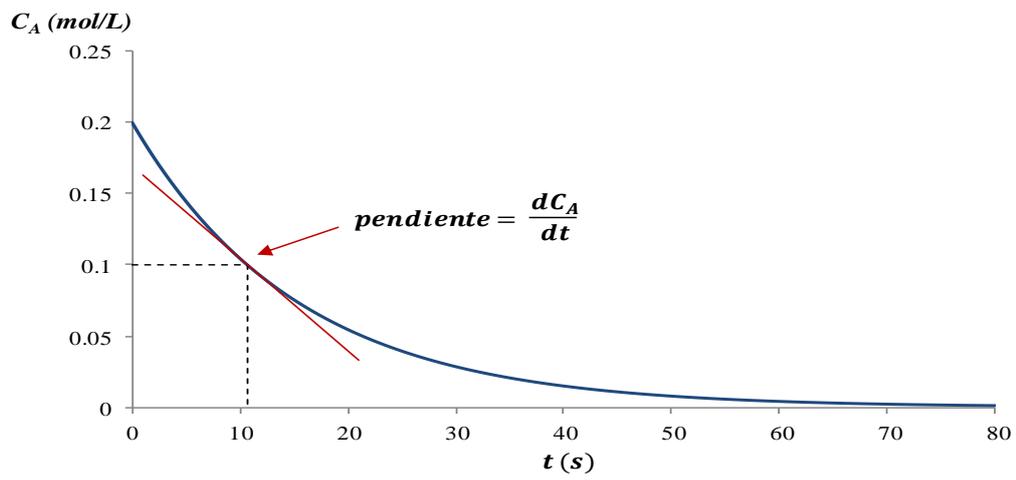


Figura 1.6 Cambio de la concentración de reactivos respecto del tiempo.

En la Figura 1.7 se muestra el logaritmo de la concentración respecto del tiempo contra el logaritmo $\log(C_A)$ con la finalidad de obtener la ordenada al origen que es la velocidad de reacción $\log(K_A)$.

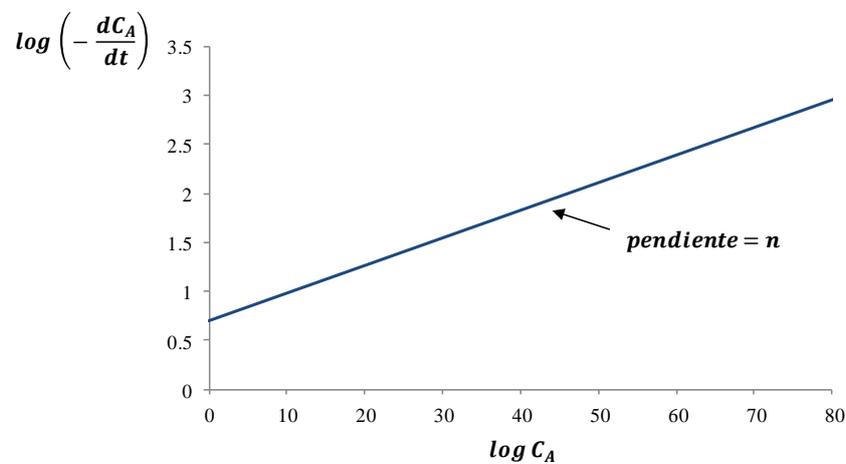


Figura 1.7. Determinación del orden de la reacción.

Se obtienen las siguientes expresiones

Capítulo 1

$$K_A = \frac{\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)}{C_{A_2}^n}, K_A = \frac{\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_2}{C_{A_2}^n} \quad \text{Ec. (1.43)}$$

Los métodos de integración requieren que la ecuación de velocidad se integre analíticamente por un mecanismo de reacción asumido o de orden. La ecuación de velocidad integrada se compara muy favorablemente con los datos experimentales, entonces corresponde a la ecuación correcta. Considerando la ecuación



Entonces la ecuación de la velocidad se escribe

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_A C_A^n \quad \text{Ec (1.45)}$$

Integrando la ecuación (1.3.2.3.9)

$$K_A = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A_0}} \right] \quad \text{Ec (1.46)}$$

Si n=2, entonces

$$K_A = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right] \quad \text{Ec (1.47)}$$

Los valores de K_A son calculados para la ecuación (1.48) para varios valores de C_A respecto de t. Los órdenes tomados son correctos si los valores de la constante de velocidad de k_A son generados para los datos. Estos procedimientos se pueden repetir por diferentes órdenes hasta que se cumpla el criterio anterior. Por lo tanto, esto se puede ver que el método de integración requiere cálculos de prueba y error. La aplicación de los dos métodos anteriores a las ecuaciones de velocidad de reacción contiene más de un término de concentración. Considerando la ecuación con términos de C_A, C_B respecto de t entonces



Para las diferentes técnicas, la ecuación (2.73) se da como

$$\log\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \log K_A + n \log C_A + j \log C_B \quad \text{Ec (1.49)}$$

Aparecen tres incógnitas en esta ecuación; un cálculo gráfico de prueba y error es requerido. Por ejemplo, una incógnita puede recibir valores de j hasta una línea recta con escala log-log de $-dC_A/dt$ respecto de C_A, C_B se obtiene de ahí. La integración para la ecuación de velocidad también puede ser empleada pero también es complejo. Si uno asume que i=1 y j=1, entonces

$$\frac{dC_A}{dt} = K_A C_A C_B \quad \text{Ec (1.50)}$$

La cual puede integrarse y se da

$$K_A = \frac{1}{t(C_{A_0} - C_{B_0})} \ln \left[\frac{C_B C_A}{C_{A_0} C_B} \right] \quad \text{Ec (1.51)}$$

un valor de la constante de k_A para los datos podría indicar que los órdenes asumen (i=1, j=1) es correcto

Capítulo 1

El método de aislamiento se ha aplicado para un sistema de reacción como en (1.48), el procedimiento empleado es para un conjunto inicial de concentración de uno de los reactantes, se establece que B, es muy grande y el cambio en la concentración de B durante la reacción es extremadamente pequeño. Por tanto la velocidad de reacción es muy pequeña

$$\frac{dC_A}{dt} \approx K_A^* C_a^i \quad (1.52)$$

Donde

$$K_A^* = k_A C_B \approx \text{constantes} \quad (1.53)$$

También la diferenciación o la integración de métodos pueden ser usada con la ecuación (1.53). Por ejemplo, en el método de diferenciación, para un grafica con escala log-log de dC_A/dt respecto de C_A se produce una línea recta con una pendiente 1. Y se emplea un procedimiento similar para obtener j.

1.4. Producción de biodiesel

Para la elaboración de biodiesel se utilizó el proceso de transesterificación de catálisis básica homogénea, con una relación molar 6:1 y a una temperatura de reacción de 50 °C y se emplearon 3 diferentes catalizadores, NaOH, KOH y Ca(OH)₂. Para llevar a cabo la reacción, se montó un sistema de reacción experimental que se compone de: reactor de vidrio pyrex de 250 ml, condensador de vidrio pyrex, una parrilla eléctrica con sistema de agitación magnética, un controlador de temperatura de tipo PID acoplado con una resistencia eléctrica de calentamiento de 575 W, un termopar tipo K para medir la temperatura en el reactor y un condensador. Para el estudio cinético de la reacción de transesterificación del NaOH y KOH se realizaron 20 experimentos para intervalos de tiempo de 15 minutos durante 120 minutos, con el objetivo de obtener la evolución de la reacción a cada uno de los tiempos. Para el Ca(OH)₂ se realizaron experimentos para tiempos de 30 minutos hasta llegar a los 120 minutos, posteriormente se tomaron dos muestras cada 120 minutos hasta llegar a las 6 horas.

Para el estudio cinético de la reacción de transesterificación a los tres niveles de temperatura se realizaron 48 experimentos, para intervalos de tiempo de 15 minutos hasta llegar a las seis horas, con la finalidad de obtener la información de la evolución de la reacción a cada uno de los tiempos, la reacción se detenía súbitamente. El sistema de reacción se muestra en la Figura 1.8 Sistema de reacción del proceso de transesterificación.



Figura 1.8 Sistema de reacción del proceso de transesterificación.

Capítulo 1

Los productos de la reacción en cada caso fueron caracterizados midiendo su pH, densidad viscosidad, volumen, masa y el punto de nube. Una vez detenida la reacción, el contenido del reactor se vertió a una probeta, dejándolo reposar hasta el día siguiente, de esta forma se logra una separación completa de las fases, y hace más fácil la medición de las propiedades de los productos.

Una vez terminadas las pruebas, se midió la densidad, ρ , de cada una de ellas: midiendo el volumen del biodiesel con una probeta y la masa con una balanza de precisión.

Para la producción de biodiesel a partir de aceite residual de cocina se utilizaron 40 mililitros para cada prueba, 30.1 de metanol y el catalizador al 1% en peso de aceite, lo que equivale a 0,36 mg de KOH. Primero se miden las cantidades de metanol y aceite, posteriormente se procedió a pesar, en un matraz de Erlenmeyer se mezcló el metanol con el hidróxido de potasio para formar el métoxido de potasio, el aceite se precalentó, mientras se formaba la solución de métoxido de potasio. Una vez lograda la solución de métoxido de potasio, el métoxido de potasio se vertió en el aceite residual de cocina, y se incrementó la temperatura hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada; posteriormente, se detiene hasta tener el tiempo deseado y se introduce en hielo para detener inmediatamente la reacción. En la Figura 1.9 se muestra el diagrama esquemático del proceso de producción de biodiesel.

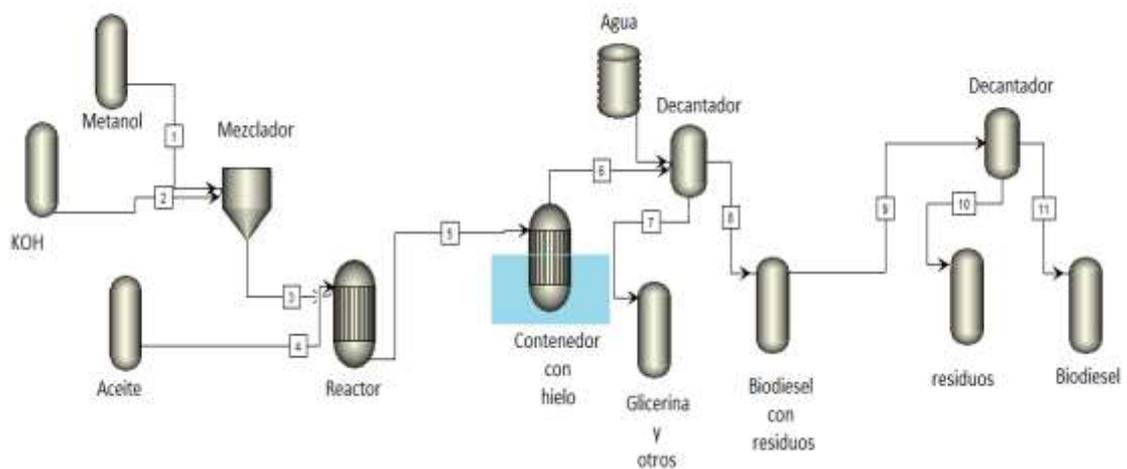


Figura 1.9 Diagrama esquemático del proceso de transesterificación de la producción de biodiesel.

1.5. Análisis de la cinética

La Figura 1.10 muestra el porcentaje de la conversión a biodiesel en función del tiempo a una temperatura de 40°C, para un tiempo de 120 minutos, se obtiene la máxima conversión de biodiesel a 68%. En el intervalo de 0 a 45 minutos se tiene un aumento de biodiesel del 66.04%, mientras que máxima producción de moles se alcanza 15 minutos después manteniéndose constante hasta llegar a 120 minutos de reacción, por lo que es recomendable llegar hasta los 60 minutos de reacción evitando un consumo innecesario de energía para mantener una temperatura de 40°C.

Para la cinética de reacción se obtuvo un modelo de segundo orden para la producción de biodiesel, a cuatro diferentes temperaturas como se muestran en las Figuras 1.10-13 donde la mayor producción se encuentra a los 75 min, ya que la pendiente en ese punto tiende a cero y se encuentra para una temperatura de 50°C.

Capítulo 1

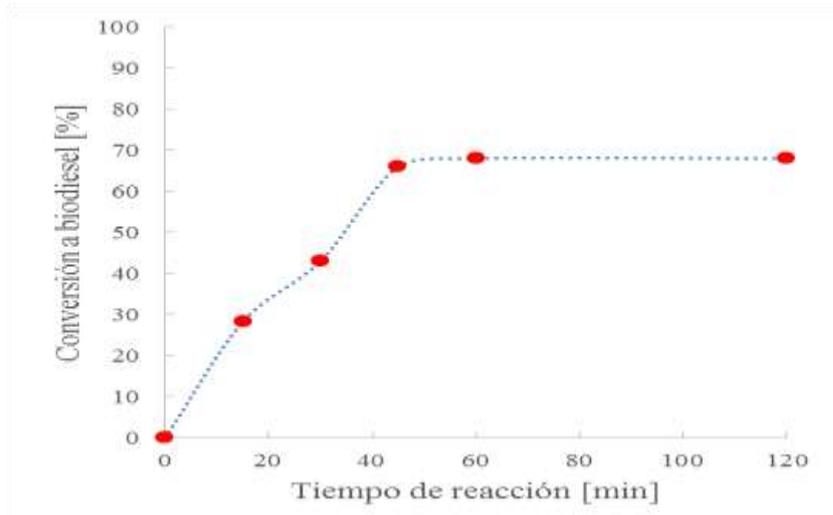


Figura 1.10 Producción de moles de biodiesel a 40 °C.

La Figura 1.11 Muestra el porcentaje de conversión a biodiesel en función del tiempo a una temperatura de 45°C, el incremento en la conversión de 0 a 30 minutos, es del 69.04% un cambio rápido en comparación con los siguientes minutos donde la producción de biodiesel se mantiene constante a partir de los 45 minutos llegando como producción máxima de 76.86%, por ello se recomienda un proceso de 60 minutos.

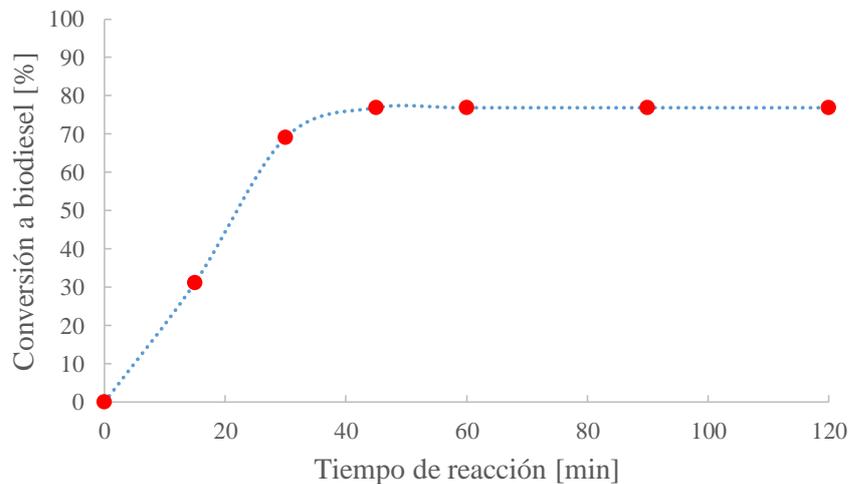


Figura 1.11 Producción de biodiesel temperatura de reacción de 45 °C

La Figura 1.12 muestra la conversión a biodiesel en función del tiempo a una temperatura de 50°C, a los 30 minutos de la reacción se tiene una conversión a biodiesel del 76% mientras que el incremento en la producción de biodiesel de 30 a 45 minutos es del 35.13%, para los 45 minutos se alcanza la máxima conversión de biodiesel con 85.5%, mientras que los 75 minutos restantes la conversión de biodiesel se vuelve constante. Esto se debe principalmente al tipo de catalizador y a la cantidad del mismo, presente en la reacción.

Capítulo 1

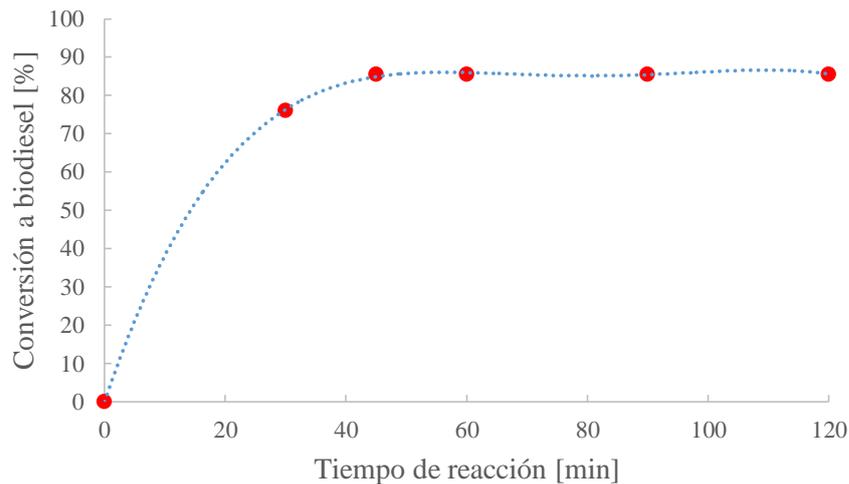


Figura 1.12 Producción de biodiesel a 50 °C.

La Figura 1.13 muestra la conversión a biodiesel en función del tiempo de reacción a 55°C, para un tiempo de 45 minutos se obtiene la máxima conversión de biodiesel con 87.28%. En el intervalo de 15 a 45 minutos se tiene un aumento en el biodiesel del 24%, después la conversión de biodiesel se mantiene constante hasta alcanzar su máximo, por lo que se recomienda llevar a cabo la reacción hasta los 45 minutos, para no tener un consumo energético mayor, al continuar con el tiempo de reacción.

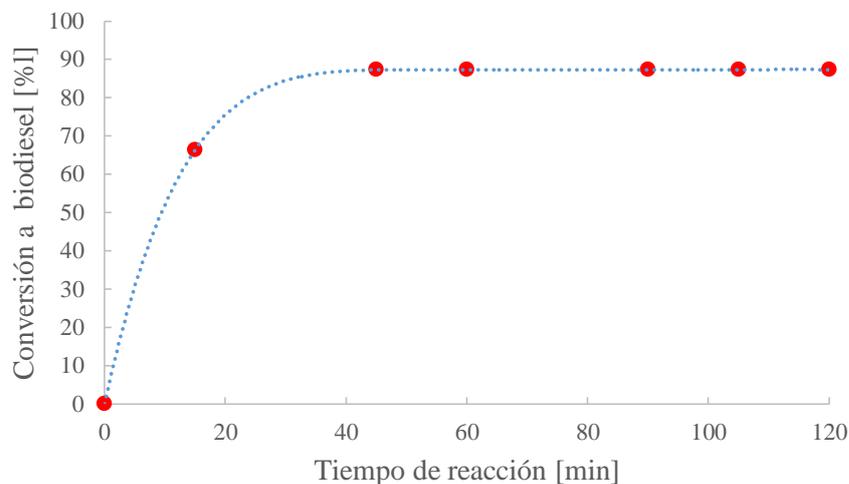


Figura 1.13 Producción de biodiesel a 55 °C.

En la Figura 1.14 se muestra el porcentaje de la conversión de biodiesel respecto del tiempo de reacción utilizando como catalizador el NaOH al 1% en peso, la máxima conversión de biodiesel se obtiene a los 55°C con 87.2%, mientras que la mínima se tiene a 40°C con 68%, al aumentar la temperatura de reacción de 40 a 45°C se tiene un incremento en la conversión a biodiesel del 11.47%, a partir de los 60 minutos los valores de conversión de biodiesel para las 4 diferentes temperaturas de reacción empiezan a ser constantes, por lo tanto se recomienda no seguir con la reacción hasta los 120 minutos y así tener un ahorro en el consumo energético. Al aumentar la temperatura de reacción de 50 hasta los 55°C, se tiene un aumento del 2.9% en la conversión de biodiesel, por lo tanto, se podría solamente llegar hasta 50°C en la temperatura de reacción y reducir el consumo energético al tener 5 °C menos. Esto indica que la temperatura y tiempo de reacción para una conversión máxima de biodiesel es a los 55°C y 45 minutos, respectivamente.

Capítulo 1

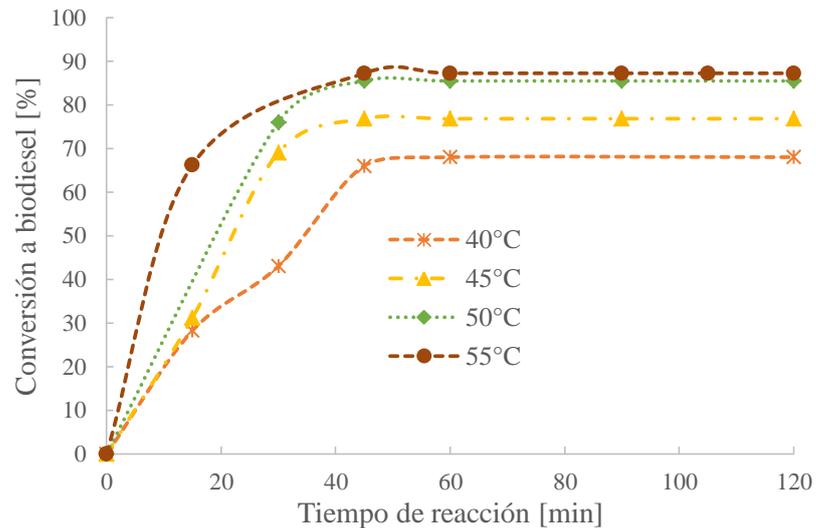


Figura 1.14 Conversión a biodiesel respecto del tiempo a diferentes temperaturas de reacción.

$$R = \frac{dC_A}{dt} \quad (1.54)$$

Utilizando la ecuación Ec (1.54) y Ec (1.47) se encuentran los valores de $\ln [K]$, de tal manera que, se tiene la Figura 1.15. Con este modelo ajustado a la ecuación de Arrhenius se obtiene la energía de activación que corresponde a 76357.43kJ/kg y se aproxima a la energía de activación reportada por Rathore et al. (Rathore , et al., 2015).

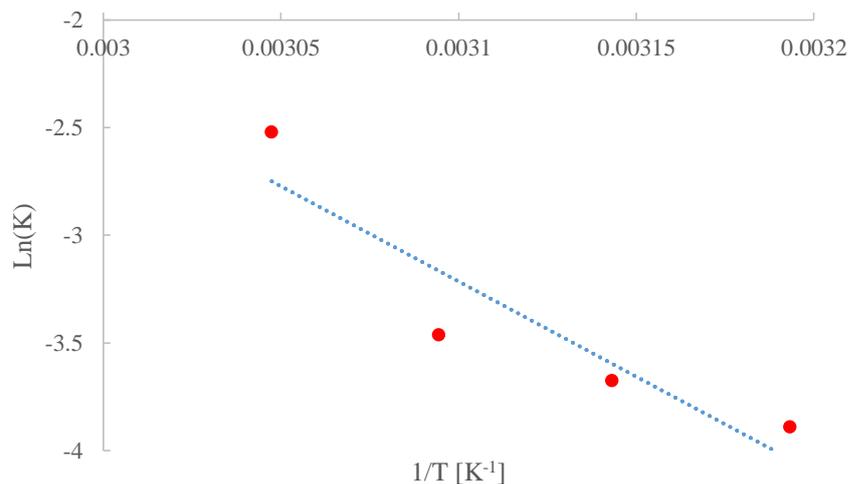


Figura 1.15 Determinación de la energía de activación de acuerdo a la ecuación de Arrhenius.

1.6. Cinética de la reacción de producción de biodiesel

En la Figura 1.16 se muestra el porcentaje de conversión de biodiesel en función del tiempo de reacción con tres diferentes catalizadores, a una temperatura de reacción de 50 °C, una relación molar de 6:1 y con el catalizador al 1 % en peso. También muestra que la conversión máxima que se obtiene con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es del 11.89 %; en el intervalo de 0 a 30 minutos se alcanza una conversión del 4.75 %; del intervalo de tiempo de 30 a 90 minutos se alcanza el 9.51 %; y del intervalo de 90 a 120 minutos se alcanza el máximo 11.89 %. Con el catalizador NaOH , la conversión máxima es de 80.86 %; en el intervalo de 0 a 30 minutos se alcanza una conversión del 42.807 %; del intervalo de tiempo de 30 a 60 minutos se alcanza el 78.48 %; y del intervalo de 60 a 90 minutos se alcanza el máximo 80.858 %. Con el catalizador KOH , la conversión máxima es de 85.615 %; en el intervalo de 0 a 30 minutos se alcanza una conversión del 68.967 %; del

Capítulo 1

intervalo de tiempo de 30 a 60 minutos se alcanza el 80.858 %; y del intervalo de 60 a 105 minutos se alcanza el máximo 85.615 %. Entonces, con el catalizador KOH se obtiene un aumento 5.5% en la conversión, al compararla con la conversión del 80.858 % usando como catalizador NaOH. Aumentar el tiempo de reacción de 60 hasta 120 minutos, incrementa el porcentaje de conversión en un 5.5 y 2.9% para KOH y NaOH respectivamente, de tal manera que, continuar aumentando el tiempo de reacción no asegura que el porcentaje de conversión aumente, con lo cual se tendría un consumo energético mayor en comparación con el tiempo donde se tiene la mayor proporción de biodiesel.

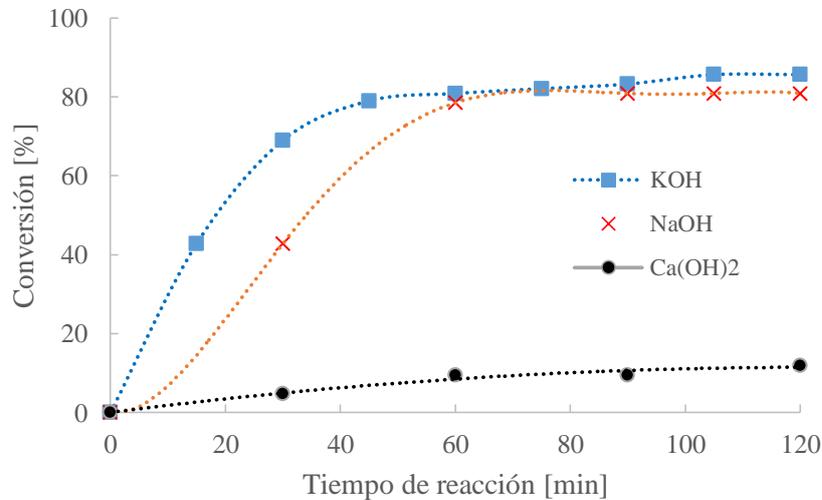


Figura 1.16 Conversión de biodiesel en función del tiempo de reacción con los catalizadores $(\text{CaOH})_2$, KOH y NaOH.

La Figura 1.17 muestra la producción de biodiesel en función de la temperatura de reacción con los catalizadores $(\text{CaOH})_2$, KOH y NaOH, con una relación molar 6:1 y el catalizador al 1% en peso y un tiempo de reacción de 3 horas. También muestra que la conversión máxima de biodiesel se obtiene con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con 43.1%; en el intervalo de temperatura de 40 a 45 °C se tiene una conversión del 35.3% y del intervalo de 45 a 55 °C se alcanza el máximo de 43.1%. Por otra parte, con el catalizador KOH, la conversión máxima es de 86.2%; en el intervalo de temperatura de 40 a 45 °C se alcanza una conversión del 84.4% y en el intervalo de 45 a 55 °C se alcanza el máximo 86.2%. Mientras que con el catalizador NaOH, la conversión máxima es de 82.7%; en el intervalo de temperatura del 40 a 45 °C se alcanza una conversión del 75.8%, del intervalo de temperatura del 45 a 50 °C se alcanza una conversión del 79.3% y en el intervalo de 50 a 55 °C se alcanza el máximo 82.7%. El KOH alcanza su mayor conversión a los 50 °C, lo que indica que no es necesario llevarlo hasta los 55°C, comparado con el NaOH que sí requiere llegar hasta los 55 °C para obtener un aumento 4.1% en el porcentaje de conversión final. A medida que aumenta la temperatura se obtienen mayores conversiones de biodiesel, con el KOH se tiene un incremento del 10 % de una temperatura de 40 a 50 °C; para el NaOH se tiene un incremento del 5% para una temperatura de 40 a 50 °C; y para el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se tiene un incremento del 10 % para el mismo incremento de temperatura. Los resultados para el NaOH coinciden con los obtenidos por Meng (X., et al., 2008); sin embargo, otros autores como, Refaat et al (Refaat, et al., 2008), obtuvieron conversiones del 98 % para una temperatura de reacción de 65 °C.

Capítulo 1

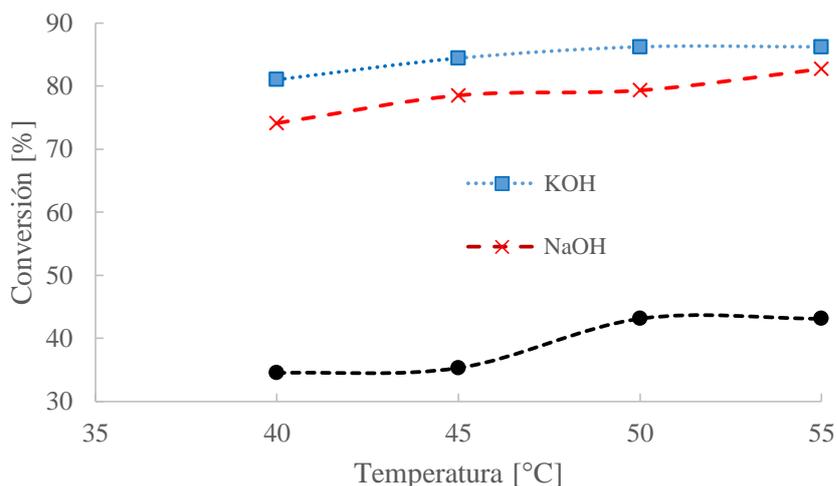


Figura 1.17 Conversión de biodiesel en función de la temperatura con los catalizadores KOH, NaOH y Ca(OH)₂.

Conclusiones

Para la producción de biodiesel se obtuvo que la mejor conversión de biodiesel se obtiene con el NaOH, a pesar de que la conversión de biodiesel se incrementa 1% con el KOH como catalizador, el NaOH, es mejor por el costo de este producto, el costo del hidróxido de sodio es 25% más barato respecto del hidróxido de sodio.

También se encontró que la temperatura óptima de la producción de biodiesel es a 50 °C, existe mayor conversión de biodiesel a 55 °C, sin embargo, el consumo de energía para elevar 5 °C no compensa el incremento de la conversión de biodiesel.

El mejor rendimiento de biodiesel se obtuvo con una relación molar 6:1 y con el catalizador básico NaOH, el rendimiento fue del 85.5 % a una temperatura de 50 °C y con un tiempo de 75 min.

La producción de biodiesel en volumen disminuye alrededor de un 10% debido a la purificación de biodiesel con agua tratada. Se notó alguna formación de pastas en este proceso, sin embargo, la calidad del biodiesel se mantienen en las parámetros estándar, los resultados de la caracterización se muestran en la siguiente sección

Para la cinética de reacción se obtuvo se obtuvo una energía de activación de $73,479 \frac{kJ}{kgK}$, que coincide con los órdenes obtenidos en la literatura. Además, se obtuvo una reacción de segundo orden.

***Capítulo-2* Caracterización del biodiesel y de las mezclas B5, B10 y B20**

Capítulo 2

2.1 Caracterización del biodiesel

El biodiesel producido se lava y se seca. Enseguida se hace la caracterización del biodiesel y de las mezclas biodiesel-diésel, de acuerdo a las normas oficiales mexicanas y ASTM, se midió el grado de acidez, la viscosidad, la densidad, el punto de nube, índice de saponificación, índice de yodo; además el biodiesel producido se mezcló con diésel PEMEX, en mezclas B5, B10 y B20. Posteriormente, se realizó la caracterización de las mezclas B5, B10, B20 y también del ACU.

La prueba de densidad se realizó con un picnómetro a una temperatura de 20°C.

Para determinar la viscosidad se empleó un viscosímetro de Cannon Fenske. La prueba se realizó en un baño termostático a 40 °C. Para determinar este parámetro, se vertió un volumen de 10 ml en un tubo de ensayo con tapa y un termómetro de caratula digital, y luego se sumerge en un baño de hielo con sal a una temperatura de -13 °C. La temperatura del fluido en el tubo de ensayo disminuye hasta que se presente un líquido lechoso y la temperatura sea registrada.

Las normas utilizadas para determinar:

El índice de yodo se utilizó la norma NMX-F-152-SCFI-2011.

El índice saponificación se utilizó la Norma mexicana NMX-F-174-SCFI-2006.

El número de acidez se utilizó la norma NMX-K-418-1976.

Para determinar el poder calorífico inferior se utilizó el equipo IKA C2000, y se utilizó el método dinámico a 25°C, que cumple con las normas ASTM D1989, D240, D5865, D4809, D5468 y E711.

2.2 Espectrometría infrarroja

En este trabajo se utilizó la técnica ATR, por sus siglas en inglés (Attenuated Total Reflection), con un espectrómetro FT-IR por sus siglas en inglés (Fourier transform infrared spectroscopy) Thermo Scientific, en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , con el propósito de identificar a los grupos funcionales presentes en el aceite y el biodiesel.

La Figura 2.1 muestra los espectros de infrarrojo del Aceite de Cocina Usado (ACU) y del Aceite Virgen (AV), en estos se identifican las bandas correspondientes a los grupos funcionales que componen la estructura química de los triglicéridos. Las bandas anchas que se encuentran entre 1970 y 2860 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión C-H y las se encuentran entre 1365 y 1470 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de flexión C-H de los grupos metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂). La banda intensa en 1700 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento -C=O del grupo carbonilo, y entre 1180 y 1350 cm^{-1} se encuentran las vibraciones C-O, ambas características de los ésteres. La banda entre 710 y 730 cm^{-1} corresponde a la vibración de una cadena larga de metilenos -(CH₂)_n-. También se muestra que los picos característicos del ACU y del AV son similares, sin embargo, el ACU muestra un pico entre los 2300 y 2400 cm^{-1} , estos grupos funcionales se refieren al CO₂ absorbido del ambiente.

Capítulo 2

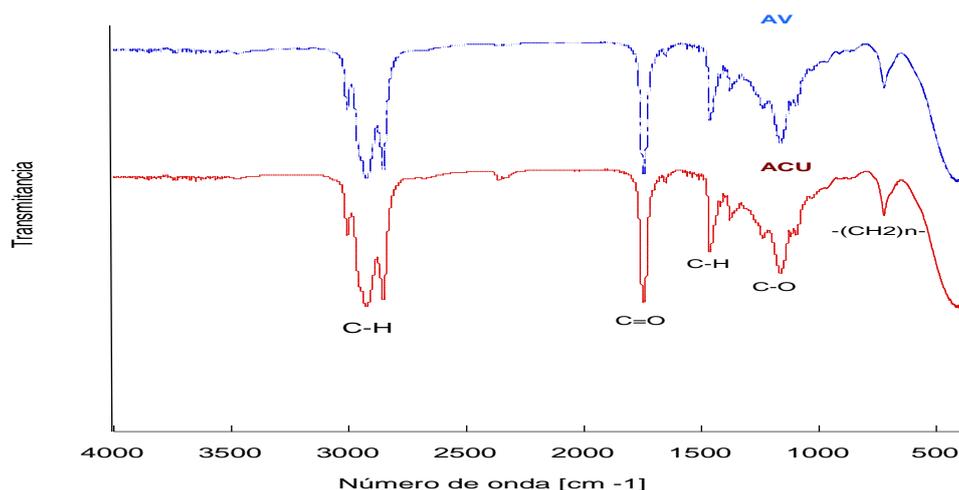


Figura 2.1 Espectroscopia infrarroja del ACU y del AV.

Los espectros FTIR del biodiesel a partir de ACU, diésel Pemex, y las mezclas biodiesel-diésel Pemex B5, B10, B20 B30 y B40 se muestran en la Figura 2.2. Estos espectros son parecidos a los del ACU y AV, porque presentan las mismas vibraciones, es decir, debido a los grupos funcionales tales como: las bandas anchas que se encuentran entre 1970 y 2860 cm^{-1} , las se encuentran entre 1365 y 1470 cm^{-1} , la banda intensa en 1700 cm^{-1} , y bandas entre 1180 y 1,350 cm^{-1} y las banda entre 710 y 730 cm^{-1} a excepción de las vibraciones de tensión C-O en 1050 cm^{-1} correspondiente al grupo funcional alquil ester (metil ester $\text{CH}_3\text{-O-(CO)-}$). También se muestra en la Figura 2.1 la diferencia entre el biodiesel, mezclas biodiesel-diésel y diésel. La diferencia entre el diésel y las mezclas biodiesel-diésel son: los grupos funcionales -C=O del grupo carbonilo con una banda intensa en 1700 cm^{-1} y las vibraciones de tensión de 1050 cm^{-1} , también se muestra que a mayor cantidad de biodiesel los en la mezcla biodiesel-diésel se intensifican más los picos, -C=O , C-O 1050 cm^{-1} , y C-C.

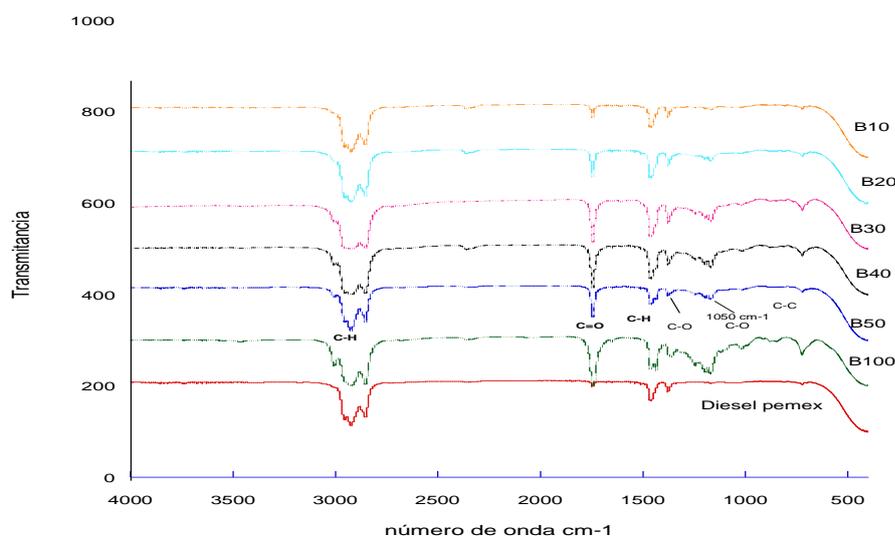


Figura 1.2 Espectroscopia infrarroja del diésel Pemex y las mezclas biodiesel-Pemex.

La Tabla 2.1 muestra un resumen de las vibraciones en el espectro de infrarrojo asociadas a las muestras de biodiesel, diésel, las mezclas biodiesel-diésel, AV y ACU, ilustradas en la Figura 2.1 y Figura 2.2.

Capítulo 2

Tabla 1.1 Señales presentes en el espectro de FTIR teórico del biodiesel. (Sacristan C. A. 2015)

Número de onda. ν (cm^{-1})	Tipo de vibración	Grupo funcional
2970-2860	Tensión C-H	Metilo ($-\text{CH}_3$)
1750-1715	Estiramiento C=O	Carbonilo (C=O)
1365-1470	Flexión C-H	Metilo ($-\text{CH}_3$)
1350-1180	Vibraciones C-O	Ester
1050	Estiramiento C-O	Metil ester ($\text{CH}_3\text{-(CO)-O}$)
730-710	Vibración C-C	Cadena de metilenos ($-(\text{CH}_2)_n-$)

2.3. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica de separación que se basa en la distribución del analítico en dos fases. El funcionamiento general es pasar un fluido a través de una fase estacionaria mediante una columna o superficie sólida, estos sistemas deben tener características en el sistema tales que la muestra se distribuya de modo distinto entre dos fases, en la Figura 2.3 se muestra el diagrama del cromatógrafo. En el cromatógrafo de gases la muestra inyectada se volatiliza en una columna cromatográfica a una temperatura programada, dentro de la columna se hace pasar un gas inerte, también llamado gas de acarreo, que actúa como fase móvil, El principio de separación de estos componentes de la muestra es la adsorción física de estos en la fase estacionaria. Los componentes fuertemente retenidos, se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente permitiendo su separación a lo largo de la columna. Una vez separados, los componentes se analizan cualitativa y cuantitativamente acoplado el cromatógrafo a un detector.

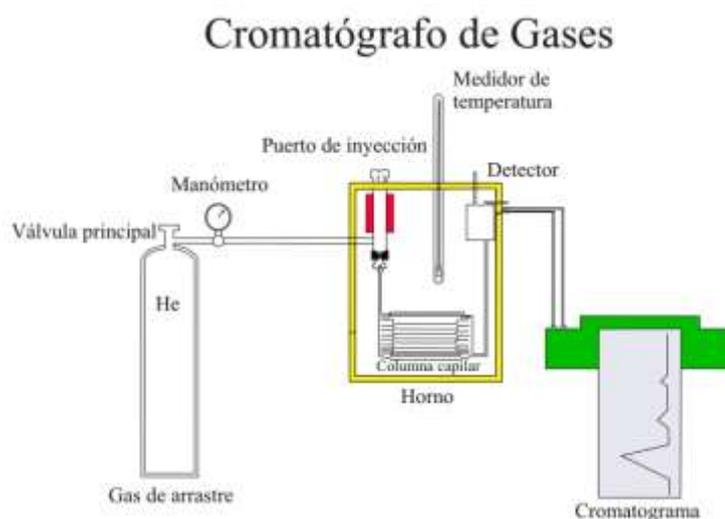


Figura 1.3 Diagrama del cromatógrafo

La cromatografía de gases (CG) se realizó en un equipo Agilent Technologies 7890A. Como gas de acarreo se utilizó helio. También se utilizó una rampa ilustrada en la Figura 2.4, la temperatura en el inyector fue de 180°C , el detector FID, por sus siglas en inglés Flame Ionización Detector, se puso a una temperatura de 280°C una columna con BD-5MS (polímero henyl Arileno prácticamente equivalente a un 5 % -fenil – metilpolisiloxano), de 30 m de largo, 0.53 mm diámetro con película 1.50 μm , Las muestras inyectadas se prepararon en una dilución de biodiesel a partir de ACU-ciclohexano 1:3, las inyecciones se hicieron de forma manual con una jeringa de 10 μl . También, se utilizó una rampa de 2 minutos. Las condiciones utilizadas en el cromatógrafo fueron: gas de acarreo se utilizó helio, la temperatura en el inyector fue de

Capítulo 2

160°C, el detector (FID) se puso a una temperatura de 280 °C y para las rampa del horno se utilizó una temperatura inicial de 160 °C y durante 3 min posteriormente se incrementó la temperatura a razón de 50°C/min hasta alcanzar 260 °C y se mantuvo durante 3 min, en la Figura 2.4, se muestra una gráfica de la rampa de calentamiento.

Se realizó el análisis por cromatografía de gases (CG) a una dilución de un estándar de una mezcla de metil ester (componentes del biodiesel) en ciclohexano con el propósito de realizar la cinética de la reacción e identificar el tiempo de retención de cada compuesto con una relación 3:1 biodiesel-ciclohexano, es decir, 1.5ml de biodiesel y 0.5ml de aceite. Sin embargo, los cromatogramas obtenidos no mostraron la resolución necesaria para identificar y cuantificar los metil ester que componen la muestra de biodiesel. Por ello se empleó un equipo de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

Para obtener la cinética se realizaron 32 inyecciones de 1µl, 8 inyecciones por cada temperatura de reacción, es decir para las muestras de 40 °C se tomaron muestras a los 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 y 120 min. De igual manera se siguió el avance de reacción para las muestras de 45 °C, 50°C y 55°C. Para las curvas de calibración se realizaron 4 inyecciones a 0.5 µl, 1 µl, 1.5 µl y 2 µl.

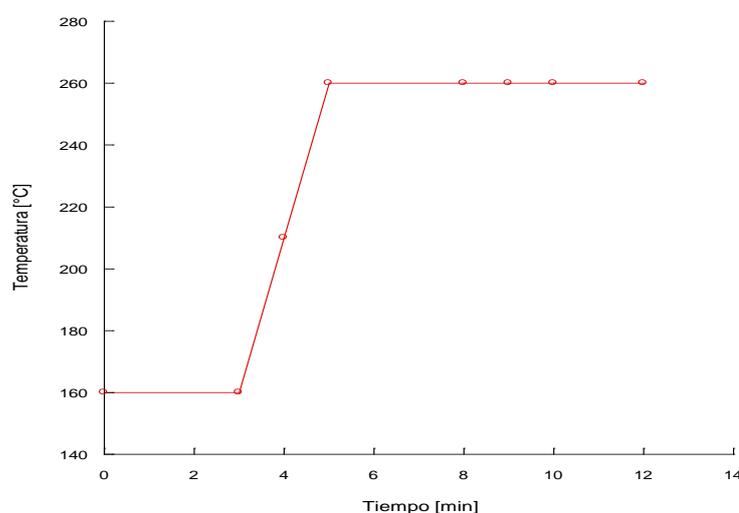


Figura 1.4 Rampas del horno del cromatógrafo de gases

En la Figura 2.5 se muestra el cromatograma del biodiesel, donde el pico de biodiesel se muestra en un tiempo de retención de 7.46 minutos y 7.65 minutos, sin embargo los picos de biodiesel no se encuentran separados debido a la resolución del equipo y a la rutina utilizada, por esta razón se procedió al análisis de los picos de biodiesel por medio de otro equipo con mayor resolución. También se muestran los picos de ciclohexano que tienen un tiempo de retención de 1.86 a 2.34 minutos. El pico que se encuentra a los 0.9 minutos.

Capítulo 2



Figura 1.5 Cromatogramas del biodiesel a partir del ACU

La Figura 2.6 muestra el cromatograma del metanol y muestra que el pico de metanol se encuentra en un tiempo de retención de 1.87 min, para este cromatograma se ocupó una temperatura en el inyector de 65 °C y la temperatura del horno se puso a 80 °C y el detector a 100 °C.

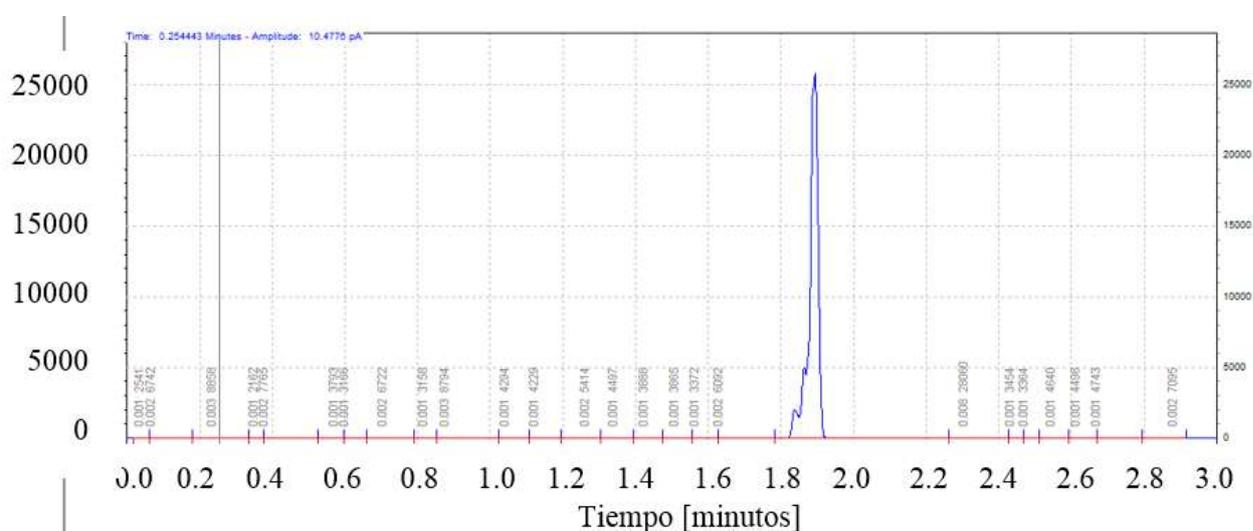


Figura 1.6 Cromatograma del metanol

La Figura 2.7 muestra el cromatograma del ACU. Los tiempos de retención donde se identificaron los picos del aceite son en 8.02 min, considerando que se tienen diferentes ácidos grasos en la muestra de aceite. También se muestran los picos de ciclohexano de 2.23 min.

Capítulo 2

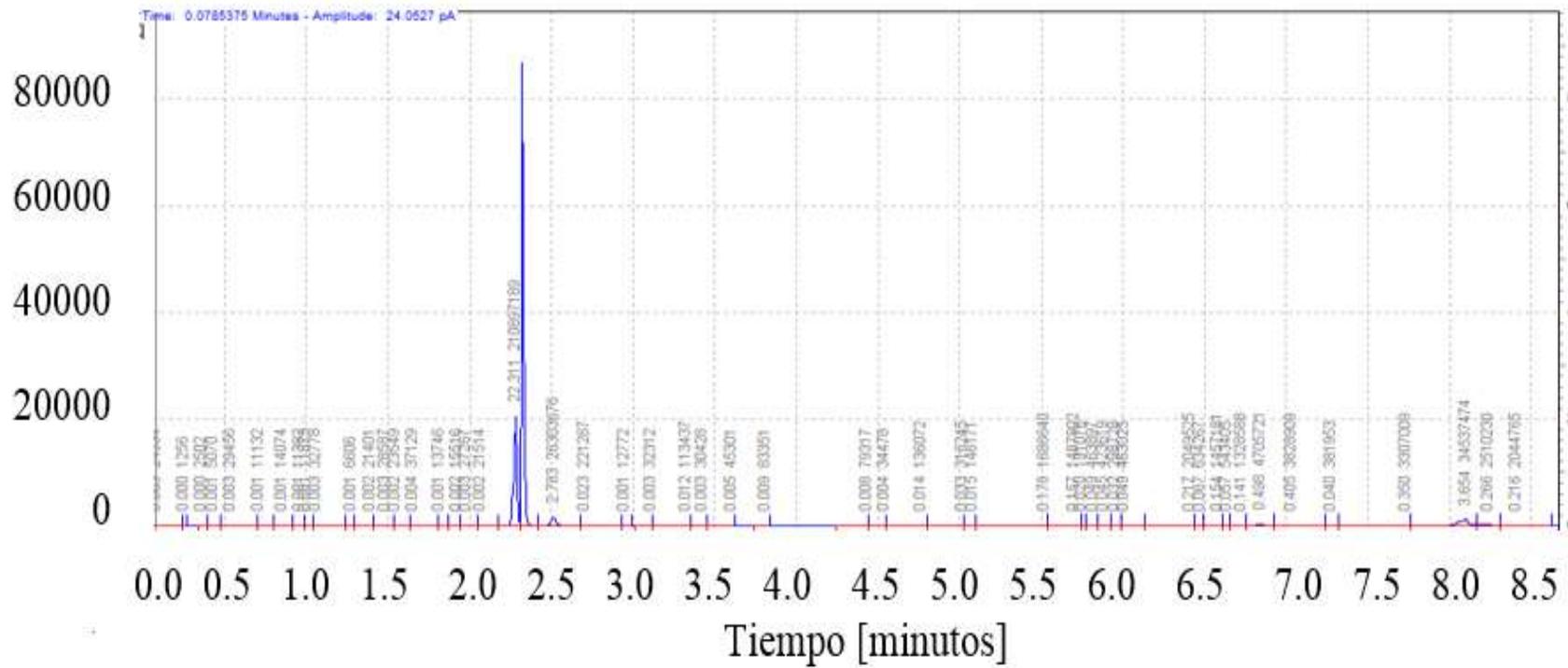


Figura 1.7 Cromatografía de gases del ACU.

2.4. Determinación del poder calorífico del biodiesel

El poder calorífico se determinó por medio de un calorímetro marca IKA modelo C2000 utilizando 50 mg de cada muestra se utilizó en modo estándar y el equipo se calibro por medio de unas pastillas de yoduro de potasio. La imagen del calorímetro se muestra en la Figura 2.8.



Figura 1.8 Calorímetro marca IKA modelo 2000

En la Figura 2.9 se muestra el poder calorífico superior (PCS) obtenido de Aceites de Cocina Usados (ACU), Aceite Virgen (AV), diésel y mezclas biodiesel-diésel-PEMEX, se realizaron mezclas de biodiesel-diésel PEMEX, con el fin de mejorar el desempeño del motor diésel, mediante una variación del 5 al 40% en volumen del biodiesel en la mezcla. El mayor PCS se logra con la mezcla B10 y es mayor 3.94% que del diésel PEMEX, mientras el PCS de la mezcla B5 es mayor en 1.27% que el diésel PEMEX. El PCS del diésel PEMEX es mayor que el de las mezclas B20, B30 y B40, en un 0.4%, 1.09% y 3.18% respectivamente. Cabe hacer mención que el PCS del diésel B100 es ligeramente igual al de ACU en un 0.5%. El valor del poder calorífico de B100 coinciden con lo reportado por Sudhir et all (Sudhir, et al., 2007).

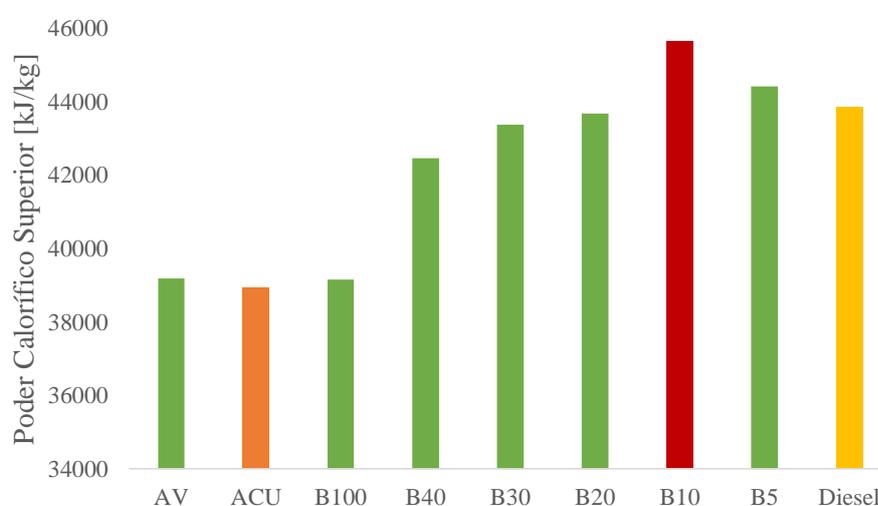


Figura 1.9 Poder calorífico inferior del aceite residual de cocina, aceite vegetal, diésel y las mezclas biodiesel-diésel PEMEX.

2.5. Parámetros de calidad del biodiesel y mezclas biodiesel-diésel

Actualmente la incorporación de residuos de aceites y grasas adquiere importancia como una fuente de materia prima para la producción de biocombustibles de segunda generación. El sector doméstico y restaurantero son fuente fija de contaminación de aguas y suelos. El biodiesel se produce de aceites residuales vegetales por una ruta de reacción básica homogénea. Las características del aceite residual es un aspecto importante en la producción de biocombustibles de segunda generación, debido a la variabilidad de las características de los residuos de aceite [1,2,3]. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal residual como: densidad, viscosidad, pH índice de refracción a 25, 45 y 65°C, se determinó el número de acidez, índice de saponificación, índice de ester [4], contenido de humedad y punto de nube. La reacción se estudió en el rango de temperatura de 40-55°C, relación molar de 6:1 metanol-aceite. Las conversiones máximas obtenidas fueron del orden de 92%, con una selectividad de 47%. Los parámetros característicos de los aceites en muestras con filtrado y sin filtrar. Se encontraron variaciones del 75% en el contenido de humedad, 40% en el número de acidez, 12% en el índice de saponificación.

La Tabla 2.2 presenta los parámetros fisicoquímicos de los aceites que determinan su calidad y sus implicaciones para la producción de biodiesel. No es posible llegar a una generalización, que defina si aceite es el ideal para la producción de biodiesel. Hay varios factores importantes, de carácter técnico, económico, social y ambiental. Las características recomendables del aceite para producir biodiesel son: Bajo contenido de ácidos grasos libres (AGL), para simplificar el proceso, evitar tratamientos previos, maximizar su eficiencia y rendimiento, reducir las pérdidas en forma de jabón [1][2].

- *Contenido de insaponificables*: gomas y fosfolípidos, dan lugar a menores rendimientos en la producción de biodiesel, formación de impurezas y depósitos durante su combustión en el motor. El índice de saponificación se puede usar para estimar aproximadamente el peso molecular promedio del aceite utilizado, el índice de saponificación es inversamente proporcional al peso molecular del aceite.
- *Contenido de agua*: el agua favorece la formación de ácidos grasos libres y de jabones.
- *Índice de peróxido (IP)*: determina el grado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite. Los peróxidos son productos de la oxidación de las grasas, cualquiera sea su composición. Se forman en los puntos de insaturación de las cadenas de carbonos de los ácidos grasos.

Tabla 1.2 Factores que afectan producción de biodiesel y calidad del biodiesel.

FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN

Índice de acidez	Alta acidez interfiere en la transesterificación alcalina produciendo jabones.
Contenido de fosforo	Genera emulsiones durante la producción y purificación del biodiesel.
Contenido de agua	Genera hidrólisis del aceite, produciendo AGL, en presencia del catalizador hay producción de jabones.

FACTORES QUE AFECTAN LA CALIDAD DEL BIODIESEL

Índice de peróxido (IP)	Alto IP indica un proceso de oxidación en proceso, biodiesel en proceso de degradación oxidativa.
Índice de yodo (IY)	Alto IY indica menor punto de fusión y mejores propiedades en frío. Bajo IY indica mejor estabilidad a la oxidación y polimerización, menor riesgo de formación de sólidos.
Contenido de insolubles	Insolubles en el aceite resultan en insolubles en el biodiesel que pueden causar problemas en el motor.

- *Contenido de fósforo*: Fomenta la formación de emulsiones durante el proceso de producción y purificación del biodiesel, y de insolubles que constituyen impurezas en el combustible.
- *Índice de yodo*: Determina la estabilidad del combustible, determina cuánto tiempo puede ser almacenado sin sufrir degradación. Sin embargo, a menor índice de yodo, el combustible inicia a cristalizar a mayores

temperaturas, impidiendo su uso en climas fríos. Aceites con índice de yodo igual, se debe elegir a los aceites con ácidos grasos monoinsaturados, que ácidos polinsaturados.

La producción de biodiesel no requiere utilizar aceite totalmente refinado, varios pasos de la refinación del aceite para fines comestibles, como la deorización y el blanqueado, se pueden evitar al momento de producir biodiesel, Los procesos de refinamiento que son necesarios, son: refinación química: neutralización y desgomado del aceite [3,4,5,6] presenta varios procesos para la producción de biodiesel que se han desarrollado, con catalizadores básicos donde se reporta altos niveles de conversión de triglicéridos a esteres metílicos con tiempos de reacción cortos. El biodiesel producido tiene propiedades similares al diésel.

En la caracterización del biodiesel se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 2.3 se observa que el índice de saponificación de la mezcla B5, B10 y B20 tienen: 8%, 14% y 67 %, menor índice de saponificación respectivamente con referencia a la norma. El menor índice de yodo se obtuvo con la mezcla B10, además el índice de yodo se encuentra dentro de la norma para todas las muestras. El valor de peróxido también se encuentra dentro de la norma con 69.85 miliequivalentes/10g. El menor punto de nube se obtuvo con la mezcla B100 con un valor de -11.06. La densidad de la mezcla B100 difiere un 7% respecto de la densidad del diésel La viscosidad de la mezcla B100 es mayor comparada con la del diésel, este resultado era esperado debido a que la literatura indica que la viscosidad del diésel es menor que la del biodiesel.

Tabla 2.3 Características medidas del biodiesel y aceite residual de cocina.

PRUEBA	ACEITE DE COCINA	BIODIESEL (B-100)	DIÉSEL	B-5	B-10	B-20	Límites	Norma NMX
Índice de saponificación	261.63	160.33	338.5	311.7	293.44	111.13		F-174-SCFI-2006
Índice de yodo	135.04	107.08	21.17	6.11	0.46	111.71		F-152-SCFI-2011
Número de acidez	0.81	0.65	0.65	0.65	0.83	0.74		K-418-1976
Índice de ester	260.98	159.68	337.85	317.713	292.60	110.39	-	K-395-1972
Valor de peróxido	19.21	69.85	181.30	72.46	57.49	23.29		F-154-SCFI-2010
Porcentaje de Humedad	0.900	0.058	1.421	0.543	0.377	0.831	-	F-211-SCFI-2012
Punto nube	-11.63	-11.06	-10.33	-10.56	-10.83	-11	-	-
Densidad a 20°C (g/cm ³)	0.94	0.82	0.82	0.84	0.83	0.91	0.8-0.96	F-075-SCFI-2012

La caracterización del aceite y el biodiesel son una referencia de la calidad del biodiesel producido correlacionada con la información cinética son herramientas importantes de decisión en el diseño de un proceso de producción de biodiesel.

Las espectroscopias de IR del AV y ARC mostraron concordancia entre ellos, es decir que el ARC es una materia prima similar al AV, por tal motivo se obtuvo biodiesel con características que similares con las que se produce a las del AV, es decir se encuentran dentro de las normas.

El índice de saponificación es una característica que influye directamente en la producción de biodiesel, para este caso el rendimiento en promedio de redujo un 15 %, sin embargo en la purificación de biodiesel también se pierde rendimiento.

Capítulo 2

El índice de acidez es un factor que afecta en el proceso de producción, el biodiesel mostró un índice esteres dentro de las normas, además muestra que la cantidad de ácidos grasos libres en fase neutra del aceite es menor, existen ácidos grasos libres pero en menor proporción, alrededor de 1 %.

El índice de yodo para el biodiesel se encuentra dentro de la norma ASTM, además está relacionado directamente con el punto de nube, donde el valor del punto de nube del biodiesel es ligeramente menor que el punto de nube del diésel-Pemex por un 9 %, esto nos indica que la fluidez del biodiesel a temperaturas -10 °C es factible.

El valor de peróxido del ACU es mayor comparado con los aceites vírgenes, debido al proceso que ha sufrido en el uso y que ha sido expuesto al ambiente. El índice de peróxido del biodiesel también se incrementa, esto nos indica el tiempo de almacenamiento del biodiesel producido a partir de ACU.

El porcentaje de humedad del biodiesel es mejor comparado con el diésel. El diésel tiene un contenido de humedad del 95 % mayor que el biodiesel.

La densidad se encuentra dentro del límite de la norma ASTM, además de las mezclas biodiesel diésel B5 y B10 y comparadas con el diésel son 1% y 2% mayores respectivamente y ocasiona un desempeño similar en el motor.

El poder calorífico más alto fue para la mezcla B10 con un valor de 45,000 kJ/kg, 2.2% mayor al valor del diésel Pemex. Correlacionando los resultados obtenidos de la caracterización del biodiesel y sus mezclas, se demuestra que el combustible obtenido de aceites de desecho de cocina produce un combustible con calidad similar al diésel derivado del petróleo.

Los espectros de IR muestran que los picos característicos del AV y el ACU son similares esto indica que la materia prima es similar. También los picos característicos del diésel, biodiesel y las mezclas biodiesel diésel son similares e indican que tendrán un comportamiento similar en la quema de los mismos.

***Capítulo-3* Desempeño del motor diésel y sus emisiones**

Capítulo 3

Nomenclatura

A área del pistón; [m²],
cec consumo específico de combustible;
[kg_{comb}/kWh],
F fuerza; [N],
 \dot{G} gasto; [l/min o m³/s],
L carrera del pistón; [m],
 \dot{m} flujo másico; [kg/s],
N velocidad de giro; [rpm],
P presión; [bar, Pa]
PCI poder calorífico inferior; [kJ/kg_{comb}],
PMEF presión media efectiva al freno; [bar o Pa],
 \dot{Q} flujo de calor; [kW],
r relación de compresión; [$V_1/V_2 = 19:1$],
R constante particular del aire, [0.29 kJ/kg K]
rac relación aire combustible; [kg_a/kg_{comb}],
T temperatura; [°C o K],
vol volumétrica

V volumen barrido = A x L; [= 0.28 litros],
W trabajo; [J],

\dot{W} potencia; [W],
z columna de agua; [mm de agua],

Letras griegas

η eficiencia; [%],
 τ torque del motor; [Nm],
 ρ densidad; [kg/m³],

Subíndices

a aire,
atm atmosférica,
comb combustible,
d dinamómetro,
DES desplazado,
m motor,
P pistón,
th térmica,

3.1 Características y termodinámica del motor diésel

Las características del módulo experimental del motor diésel modelo TQ-Plint “Merlín 2” son: motor monocilíndrico de cuatro tiempos enfriado con aire; opera desde un dinamómetro a una velocidad máxima de 2,400 rpm con una potencia generada de alrededor de 1.5 kW; una relación de compresión de 19 y un volumen de barrido o desplazado del cilindro de 0.28 litros, correspondiendo a un diámetro de 73 mm y una carrera de 67 mm.



Figura 3.1 Motor diésel.

Un motor diésel es similar a un motor de gasolina, es decir, ambos motores son reciprocantes y de combustión interna debido a que queman una mezcla aire-combustible dentro de su dispositivo cilindro-émbolo. Además, la mayoría de sus partes mecánicas son semejantes, sin embargo, para generar una misma potencia, el motor diésel es más robusto, para que pueda resistir las mayores fuerzas dinámicas ocasionadas por sus presiones de combustión más elevadas (Zhao, 2010). Estas presiones de combustión son mayores, ya que sus relaciones de compresión son más elevadas. Por otra parte, en los motores diésel, solamente el aire se

Capítulo 3

comprime durante la carrera de compresión, eliminando la posibilidad de autoencendido ya que después se inyecta el combustible. Por lo tanto, los motores diésel pueden ser diseñados para operar a relaciones de compresión más altas, entre 12:1 y 24:1. Esto es uno de los factores para que los motores diésel sean más eficientes (Zhao, 2010). En cualquier motor, la velocidad y la potencia son función directa de la cantidad de combustible quemada en los cilindros, de tal manera que, los motores diésel no son autolimitados, porque el aire que entra en el motor siempre corresponde a su máxima cantidad.

Las Figuras 3.2 y 3.3 muestran los diagramas temperatura-entropía y presión-volumen del ciclo diésel estándar de aire, respectivamente.

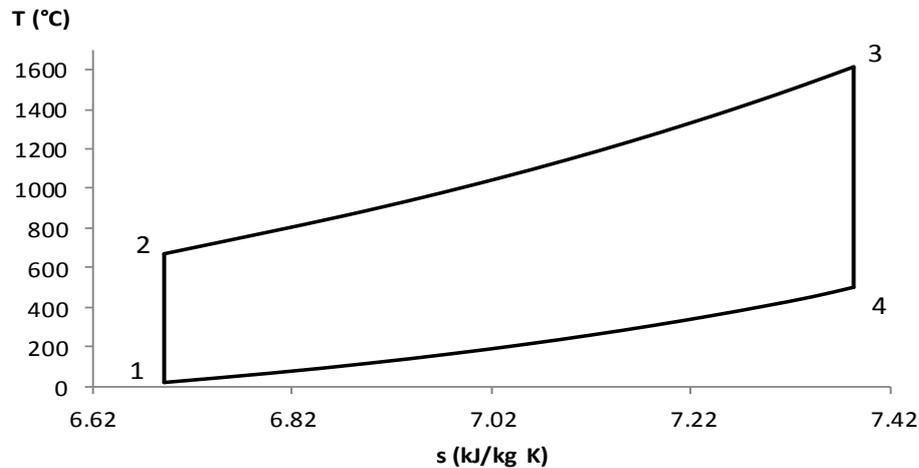


Figura 3.2 Diagrama Temperatura-entropía del ciclo diésel de aire estándar.

El ciclo diésel se compone de los siguientes procesos:

1-2, compresión isentrópica; se comprime el aire contenido en el dispositivo cilindro-émbolo, de tal manera que, hay una disminución de volumen y un aumento de presión y temperatura;

2-3, suministro de calor a presión constante ocasionado por la combustión de la mezcla aire-combustible;

3-4, expansión isentrópica, el volumen aumenta, la presión y la temperatura disminuyen, de tal manera que, se genera un trabajo mecánico;

4-1, un rechazo de calor a volumen constante con una disminución en la temperatura y la presión.

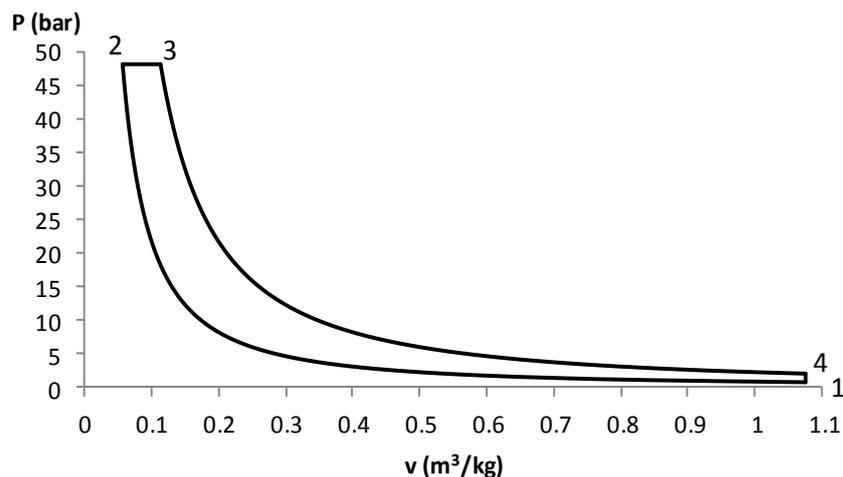


Figura 3.3 Diagrama Presión-volumen del ciclo diésel de aire estándar.

Capítulo 3

Estados termodinámicos del ciclo diésel de aire estándar

Los parámetros que determinan el desempeño del motor diésel se expresan de la siguiente manera:

En la energía interna por unidad de masa al inicio de la compresión es

$$u_1 = c_v (T_1 - T_{ref}) \quad (3.1)$$

La entropía por unidad de masa al inicio de la compresión se expresa de la siguiente manera

$$s_1 = s_{ref} + c_p \ln \left(\frac{T_1}{T_{ref}} \right) - R_{aire} \ln \left(\frac{P_1}{P_{ref}} \right), \quad (3.2)$$

Las propiedades de referencia son las siguientes: $T_{ref} = 288.45$ K; $P_{ref} = 1.013$ bar y $s_{ref} = 6.606$ kJ/ kg K.

La relación de compresión es la relación entre los volúmenes al inicio y final del proceso de compresión

$$r = \frac{V_1}{V_2}, \quad (3.3)$$

Considerando que la compresión sea isoentrópica, la temperatura y la presión al final de la compresión se expresan de la siguiente manera

$$T_2 = T_1 r^{\gamma-1}, \quad (3.4)$$

$$P_2 = P_1 r^\gamma. \quad (3.5)$$

La energía interna por unidad de masa al final de la compresión es

$$u_2 = c_v (T_1 r^{\gamma-1} - T_{ref}) \quad (3.6)$$

La entropía por unidad de masa al final de la compresión se encuentra mediante la siguiente expresión

$$s_2 = s_1 + c_v \ln r^{\gamma-1} + R_{aire} \ln r, \quad (3.7)$$

Como el proceso de compresión es isoentrópico, se tiene que: $s_2 = s_1$.

La relación de corte es la relación entre los volúmenes a la salida y a la entrada del proceso de suministro de calor

$$r_c = \frac{V_3}{V_2}, \quad (3.8)$$

entonces, la temperatura máxima del ciclo, que corresponde al final del proceso de suministro de calor, en función de la relación de compresión, de la relación de corte y de la temperatura a la entrada del proceso de compresión

$$T_3 = T_1 r^{\gamma-1} r_c. \quad (3.9)$$

La energía interna se expresa de la siguiente manera

$$u_3 = c_v (T_1 r_c r^{\gamma-1} - T_{ref}) \quad (3.10)$$

La entropía por unidad de masa al final del suministro de calor, y considerando que éste sea isobárico, se tiene la siguiente expresión

Capítulo 3

$$s_3 = s_2 + c_p \ln r_c , \quad (3.11)$$

La temperatura y presión al final de la expansión son las siguientes

$$T_4 = T_1 r_c^\gamma , \quad (3.12)$$

$$P_4 = P_1 r_c^\gamma . \quad (3.13)$$

En la energía interna por unidad de masa al final de la expansión es

$$u_4 = c_v (T_1 r_c^\gamma - T_{ref}) \quad (3.14)$$

La entropía por unidad de masa al final de la expansión se expresa de la siguiente manera

$$s_4 = s_3 + c_v \ln \left(\frac{r_c}{r} \right)^{\gamma-1} + R_{aire} \ln r , \quad (3.15)$$

El volumen específico de los cuatro estados se obtiene a partir de la ecuación de los gases ideales

$$v = \frac{R_{aire} T}{P} , \quad (3.16)$$

3.1.1 Trabajos de compresión y expansión, trabajo motor, calor suministrado, calor rechazado y la eficiencia térmica

El trabajo de compresión en función de la relación de compresión y la temperatura al inicio de la compresión es

$$w_c = c_v T_1 (r^{\gamma-1} - 1) . \quad (3.17)$$

El calor suministrado a presión constante en función de la relación de compresión, de la relación de corte y de la temperatura al inicio de la compresión se expresa de la siguiente manera

$$q_{sum} = c_p T_1 r^{\gamma-1} (r_c - 1) . \quad (3.18)$$

El trabajo de expansión que se produce durante el proceso del suministro de calor

$$w_{e1} = R T_1 r^{\gamma-1} (r_c - 1) . \quad (3.19)$$

El trabajo generado durante el proceso de expansión es el siguiente

$$w_{e2} = c_v T_1 r_c^\gamma \left(\left(\frac{r}{r_c} \right)^{\gamma-1} - 1 \right) . \quad (3.20)$$

El calor desechado

$$q_{des} = c_v T_1 (r_c^\gamma - 1) . \quad (3.21)$$

El trabajo motor del ciclo diésel

Capítulo 3

$$w_m = c_p T_1 \left(r^{\gamma-1} (r_c - 1) - \frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma} \right), \quad (3.22)$$

La eficiencia térmica del ciclo diésel es la relación entre el trabajo y el calor suministrado

$$\eta_{th} = 1 - \frac{1}{\gamma r^{\gamma-1}} \frac{(r_c^\gamma - 1)}{(r_c - 1)}, \quad (3.23)$$

3.2 Análisis paramétrico del ciclo de aire estándar del motor diésel modelo TQ-Plint “Merlín 2” son: un motor monocilíndrico de cuatro tiempos; enfriado con aire

3.2.1 Estados termodinámicos y parámetros de desempeño del ciclo diésel estándar de aire.

Para este caso de estudio, se determinan los estados termodinámicos y los parámetros de desempeño del ciclo diésel estándar de aire con una relación de compresión de 19 y una relación de corte de 2, de acuerdo al manual del módulo de experimentación del motor diésel “Merlín 2”. Las propiedades del aire se resumen en la Tabla 3.1 .

Tabla 3.1 Propiedades del aire.

c_p (kJ/kg K)	c_v (kJ/kg K)	R_{aire} (kJ/kg K)	γ
1.004	0.7171	0.2868	1.4

Entonces, para la metodología de cálculo de los estados termodinámicos del ciclo diésel estándar de aire estándar se tiene:

Estado 1

A la entrada del motor diésel, el aire se encuentra a las condiciones ambientales, es decir, a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica, éstas son, respectivamente, $T_1 = T_{amb} = 18 \text{ °C}$, $P_1 = P_{atm} = 0.78 \text{ bar}$.

Para obtener el valor del volumen específico se utiliza la ecuación (3.16), sustituyendo los valores correspondientes se obtiene

$$v_1 = 1.076 \frac{m^3}{kg}$$

En la energía interna por unidad de masa se calcula con la ec. (3.1)

$$u_1 = 0.7171(18 - 15) = 2.1514 \frac{kJ}{kg}$$

La entropía por unidad de masa se obtiene a partir de la siguiente ecuación (3.2)

$$s_1 = 6.606 + 1.004 \ln\left(\frac{291.15}{288.25}\right) - 0.2688 \ln\left(\frac{0.78}{1.013}\right) = 6.6917 \frac{kJ}{kg K}$$

Estado 2

Capítulo 3

El volumen específico se encuentra mediante la relación de compresión del motor diésel, ec. (3.3); la relación de compresión del motor utilizado es de 19.

En la temperatura al final de la compresión se utiliza el modelo matemático del proceso de compresión isoentrópica, ec. (3.4)

$$v_2 = \frac{1.076}{19} = 0.0566 \frac{m^3}{kg}$$

$$T_2 = 291.15(19)^{1.4-1} = 945.4K = 672.25^\circ C$$

En la presión se utiliza la ecuación de estado del gas ideal

$$P_2 = \frac{286.8(945.4)}{0.0566} = 4,790,472.085 Pa = 47.9 bar$$

En la energía interna por unidad de masa se tiene

$$u_2 = 0.7171(672.25 - 15) = 471.3139 \frac{kJ}{kg}$$

La entropía por unidad de masa se encuentra mediante la expresión (3.7)

$$s_2 = 6.6917 + 0.7171 \ln(19)^{1.4-1} + 0.2868 \ln 19 = 6.6917 \frac{kJ}{kgK}$$

Estado 3

Como el suministro de calor es a presión constante (proceso 2-3) se tiene

$$P_3 = P_2 = 47.9 bar .$$

El volumen específico se encuentra mediante la relación de corte o combustión ec. (3.8) para el motor diésel utilizado es igual a 2.

$$v_3 = 2(0.0566) = 0.1132 \frac{m^3}{kg}$$

La temperatura al inicio de la expansión se obtiene con la ecuación (3.9)

$$T_3 = 291.15(2)(19)^{1.4-1} = 1,891.46K = 1,618.31^\circ C$$

En la energía interna por unidad de masa se tiene

$$u_3 = 0.7171(1,618.13 - 15) = 1,149.33 \frac{kJ}{kg}$$

En la entropía por unidad de masa se obtiene con la ec. (3.11)

$$s_3 = 6.6917 + 1.004 \ln 2 = 7.3862 \frac{kJ}{kgK}$$

Estado 4

Como el proceso de desecho de calor se realiza a volumen constante (proceso de 4 a 1) se tiene

$$v_4 = v_1 = 1.076 \frac{m^3}{kg} .$$

Capítulo 3

La temperatura al final del proceso de expansión se calcula con la ec. (3.12)

$$T_4 = 291.15(2)^{1.4} = 768.61 \text{ K} = 495.46^\circ\text{C}$$

En la presión al final de la expansión se obtiene con la ecuación (3.13)

$$P_4 = 0.78(2)^{1.4} = 1.2541 \text{ bar}$$

En la energía interna por unidad de masa se tiene

$$u_4 = 0.7171(495.46 - 15) = 344.37 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

La entropía por unidad de masa se calcula con la siguiente manera (3.15)

$$s_4 = 7.3862 + 0.7171 \ln\left(\frac{2}{19}\right)^{1.4-1} + 0.2868 \ln(19) = 7.3862 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

En la se resumen los valores de las propiedades termodinámicas de los diferentes estados del ciclo diésel estándar de aire.

Tabla 3.2 Estados termodinámicos del ciclo diésel de aire estándar

Estado	T (°C)	P (bar)	v $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right)$	u $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$	s $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}\right)$
1	18	0.78	1.076	2.1514	6.6917
2	672.25	47.9	0.0566	471.34	6.6917
3	1,618.31	47.9	0.1132	1,149.33	7.3862
4	495.46	2.05	1.076	344.37	7.3862

Para los parámetros de desempeño del ciclo diésel estándar de aire en función de la relación de compresión, la relación de corte o combustión y la temperatura de entrada al motor se tiene lo siguiente:

En el trabajo de compresión por unidad de masa

El trabajo de compresión que se realiza en el proceso de compresión isoentrópico de 1 a 2, se obtiene con la ec. (3.17)

$$w_c = 0.7171(291.15) \left(19^{1.4-1} - 1\right) = 469.1667 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

El calor suministrado por unidad de masa

El calor se suministra en el proceso isobárico de 2 a 3 se obtiene con la ec. (3.18)

$$q_{sum} = 1.001(291.15)(19)^{1.4-1} (2-1) = 949.84 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

El trabajo de expansión producido en el suministro de calor por unidad de masa

El trabajo de expansión producido el proceso isobárico de 2 a 3, se calcula con la ec. (3.19)

Capítulo 3

$$w_{e1} = 0.2868(291.15)(19)^{1.4-1}(2-1) = 271.14 \frac{kJ}{kg}$$

El trabajo de expansión por unidad de masa

El trabajo de expansión se efectúa en el proceso isoentrópico de 3 a 4 se obtiene con la ec. (3.20)

$$w_{e2} = 0.7171(291.15)(2)^{1.14} \left(\left(\frac{19}{2} \right)^{1.4-1} - 1 \right) = 804.96 \frac{kJ}{kg}$$

En el calor desechado por unidad de masa

El calor rechazado a volumen constante 4 a 1, se obtiene con la ec. (3.21)

$$q_{des} = 0.7171(291.15) \left(2^{1.4} - 1 \right) = 342.22 \frac{kJ}{kg}$$

El trabajo motor por unidad de masa

El trabajo motor es la diferencia entre el calor suministrado y el calor rechazado, ec. (3.22)

$$w_m = 606.96 \frac{kJ}{kg}$$

La eficiencia térmica del ciclo diésel, se obtiene con la ec. (3.23)

$$\eta_{th} = 1 - \frac{1}{1.4(19)^{1.4-1}} \frac{(2^{1.4} - 1)}{(2-1)} = 0.6394$$

En la se presentan los valores encontrados de los parámetros de desempeño del motor diésel estándar de aire.

Tabla 3.3 Parámetros de desempeño del ciclo diésel

Proceso	q $\left(\frac{kJ}{kg} \right)$	w $\left(\frac{kJ}{kg} \right)$	Δs $\left(\frac{kJ}{kgK} \right)$
1-2	0	469.16	0
2-3	949.18	-271.14	0.6945
3-4	0	-804.96	0
4-1	-342.22	0	-0.6945
Ciclo	607.43	-607.43	0

Por otra parte, en las Figuras 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7 se muestran los análisis paramétricos del calor, suministrado, calor desechado, del trabajo motor y de la eficiencia térmica en función de las condiciones ambientales y las relaciones de compresión y combustión.

La Figura 3.4 muestra que a medida que la relación de compresión aumenta, el calor suministrado por unidad de masa también se incrementa. Por ejemplo, para una relación de combustión de 2, el calor suministrado se incrementa, aproximadamente de forma lineal, a una razón de 17.45 kJ/kg por cada unidad de relación de

Capítulo 3

compresión. Además, cuando la relación de combustión aumenta, el calor suministrado también aumenta, de tal manera que, para una relación de compresión de 19, el calor suministrado aumenta en 671.56 kJ/kg al pasar de una relación de combustión de 2 a 3; y cuando la relación de combustión pasa de 3 a 4 su aumento también es de 671.56 kJ/kg. Estos comportamientos en el calor suministrado por unidad de masa ocasionan una disminución en el consumo de combustible.

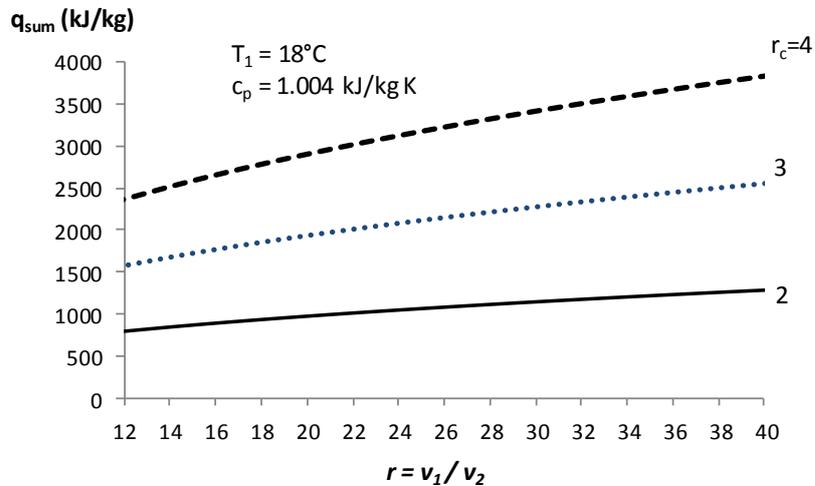


Figura 3.4. Calor suministrado en función de las relaciones de compresión y de combustión.

La Figura 3.5 muestra que con un aumento en la relación de compresión, el calor desechado por unidad de masa se mantiene constante, indicando que el calor desechado es independiente de la relación de compresión. Para una relación de combustión de 2, el calor desechado es de 342.22 kJ/kg y se mantiene constante durante la variación de la relación de compresión. Por otra parte, si la relación de combustión aumenta, el calor desechado es mayor, de tal manera que, se tiene un aumento de 421.04 kJ/kg al pasar de una relación de combustión de 2 a 3; y de 482.08 kJ/kg al aumentar la relación de combustión de 3 a 4.

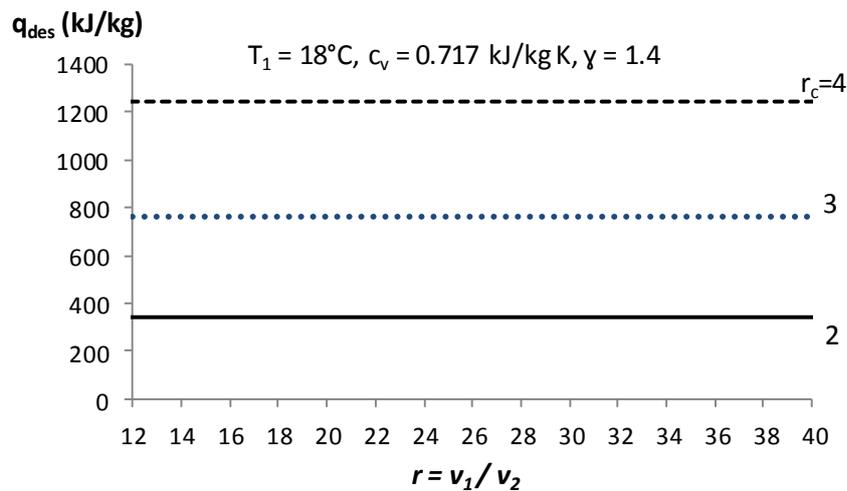


Figura 3.5. Calor desechado en función de las relaciones de compresión y de combustión.

En la Figura 3.6 se muestra que al aumentar la relación de compresión ocasiona que el trabajo motor por unidad de masa sea mayor. Por ejemplo, para una relación de combustión de 2, al pasar de una relación de compresión de 19 a 20, el trabajo se incrementa el 5.63%. Y cuando la relación de combustión aumenta, el trabajo motor disminuye, de tal manera que, para una relación de compresión de 19, el trabajo motor disminuye en 70.88% al pasar la relación de combustión de 2 a 3.

Capítulo 3

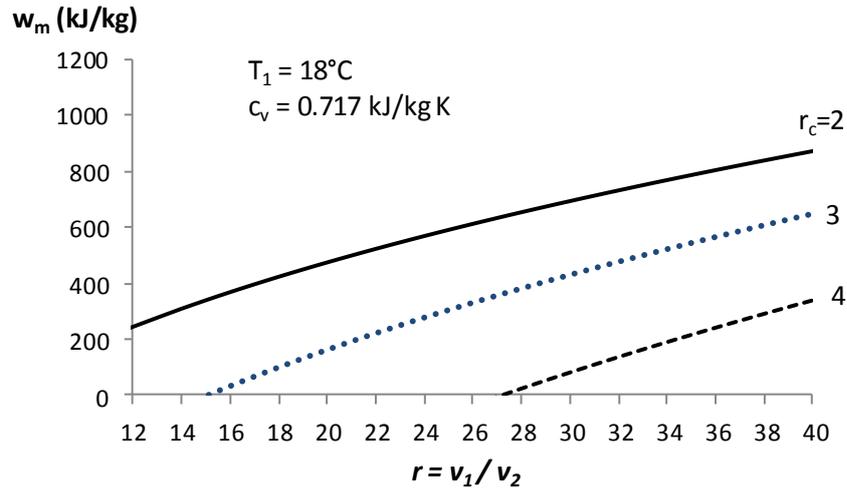


Figura 3.6. Trabajo motor en función de las relaciones de compresión y de combustión.

La muestra Figura 3.7 que a medida que la relación de compresión aumenta, la eficiencia térmica aumenta. Por ejemplo, para una relación de combustión de 2, la eficiencia térmica se incrementa 0.73% al pasar de una relación de compresión de 19 a 20. Además, cuando la relación de combustión aumenta, la eficiencia térmica disminuye; para una relación de compresión de 19, se tiene una disminución del 4.15% cuando la relación de combustión pasa de 2 a 3; y de 3.52% al pasar la relación de combustión de 3 a 4.

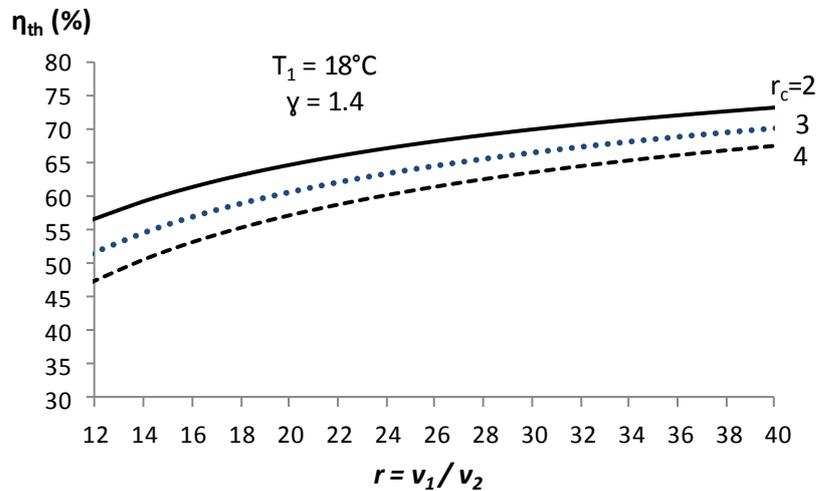


Figura 3.7 . Eficiencia térmica en función de las relaciones de compresión y de combustión.

3.3 Efecto de las mezclas de biodiesel en los parámetros de desempeño del motor diésel

El motor diésel Merlin 2 es un motor monocilíndrico de cuatro tiempos, refrigerado por aire con una velocidad máxima de 2,400 rpm, la potencia generada es aproximadamente de 1.5 kW. La relación de compresión del motor es de 19 y el volumen de barrido del cilindro es de 0.28 litros, con un diámetro de 73 mm y una carrera de 67 mm. En la se presenta el diagrama esquemático del motor diésel, el dinamómetro, el medidor de combustible, el analizador de gases de combustión y el opacímetro. En la Tabla 3.4 se presentan las características de motor diésel Merlin 2.

Capítulo 3

Tabla 3.4. Características del motor diésel Merlin 02.

Número de dientes de la polea del motor	36
Número de dientes de la polea del dinamómetro	24
Diámetro de la boquilla de la caja de aire, mm	15
Diámetro de la boquilla del coeficiente de descarga	0.9
Masa del motor, kg	36
Relación de compresión V_1/V_2 ,	19:1
Densidad típica del combustible diésel, g/ml	0.85
Poder calorífico inferior típico del combustible, kJ/kg _{comb}	43,000
Volumen de combustible en el medidor, ml	25 50
Masa correspondiente, gr	21.25 42.5

A diferencia del motor de gasolina, en el cual el flujo de aire es controlado y el flujo de combustible es automáticamente ajustado para mantener la proporción aire/combustible casi constante, la sobrealimentación del motor diésel tiene un flujo de aire casi ilimitado y es controlado por la cantidad de combustible la cual es inyectada directamente a la cámara de combustión. El sistema de inyección de combustible consiste de una bomba, con un émbolo cerrado dentro del sello, el cual entrega combustible de 600 bar al inyector de combustible en la cabeza del cilindro. En la base de la carrera del émbolo entra el combustible al cilindro de la bomba a través de la abertura. Como el émbolo se mueve dentro del cilindro de la bomba la abertura es sellada y un pulso de presión viaja hacia el inyector, donde éste levanta la aguja de la válvula, causando que el combustible sea inyectado a través de muchos pequeños orificios dentro de la cámara de combustión.

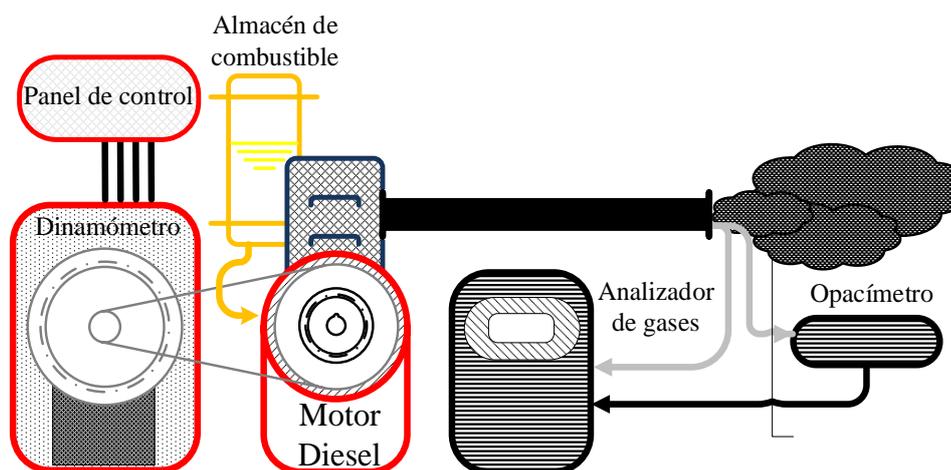


Figura 3.8 Diagrama esquemático del banco de pruebas

El flujo de combustible continúa hacia la cámara de combustión hasta que en un cierto punto en la carrera del émbolo una espiral surcada en el émbolo abre por un segundo la puerta opuesta a la primera. El combustible en el cilindro de la bomba se vierte de nuevo en el tanque de combustible, esto presiona las gotas y la inyección dentro de la cámara de combustión termina. La velocidad del motor es controlada alternando el punto en el cual tiene lugar el vertido, y así la cantidad de combustible inyectado. Esto es debido a la rotación del émbolo cerca del eje con un trote y mecanismo de piñón y es la contraparte del acelerador del motor de gasolina. Si se necesita que la velocidad del motor sea constante, el trote puede ser trabajado por un simple regulador.

Capítulo 3

La rápida caída de presión, así como la pérdida de combustible desde la bomba provoca algunas bombas de vapor para formar en el combustible uno de los caminos hacia el tanque de combustible. El combustible que rebasa la aguja del inyector también es regresado al tanque de combustible.

Velocidad de giro del motor

$$N_m = \frac{24}{36} N_d = \frac{2}{3} N_d \quad (3.24)$$

Torque del motor

$$\tau_m = \frac{3}{2} \tau_d \quad (3.25)$$

3.3.1 El gasto de aire

La caja de aire está alimentada con una boquilla estándar ISA de 15 mm de diámetro, la presión de gota causada por el flujo de aire se mide por el cambio de nivel, z (mm de agua), del fluido en un manómetro de tubo inclinado. A partir de la ecuación de la energía para un flujo en estado estacionario y una boquilla con coeficiente de descarga de 0.9, se encuentra que el flujo de aire (l/min) está dado por

$$\dot{G}_a = 42.3 \sqrt{\frac{z}{\rho_a}} \quad (3.26)$$

El flujo másico de aire se obtiene al multiplicar el flujo volumétrico de aire por su densidad.

3.3.2 Eficiencia volumétrica

Una medida del comportamiento del sistema del aire a la entrada del motor es la relación entre el volumen de aire aspirado y el volumen barrido por el cilindro, a esta relación se le conoce como eficiencia volumétrica. Como el motor es de cuatro pasos, el volumen barrido de 0.28 litros sucede cada dos revoluciones del cigüeñal. Por lo tanto:

$$\eta_{vol} = 714 \frac{\dot{G}_a}{N_m} \quad (3.27)$$

3.3.3 Relación aire combustible

$$rac = 0.06 \frac{\rho_a \dot{G}_a}{\dot{m}_{comb}} \quad (3.28)$$

En donde: el gasto de aire está en (l/min) y el flujo de combustible en (kg/h).

3.3.4 Presión media efectiva al freno

Volumen desplazado

$$V_{DES} = A L = 0.28l \quad (3.29)$$

Fuerza del pistón

$$F_p = PMEF (A) \quad (3.30)$$

Velocidad del pistón, para el motor de cuatro tiempos se tiene

$$N_p = \frac{N_m}{120} \quad (3.31)$$

La velocidad del pistón está en $[s^{-1}]$.

Capítulo 3

La presión media efectiva al freno

$$PMEF = \frac{4\pi\tau}{V_{DES}} = 45\tau \quad (3.32)$$

Trabajo del pistón

$$W_p = F_p L = PMEF(A)(L) = PMEF(V_{DES}) \quad (3.33)$$

Potencia generada por el motor

$$\dot{W} = \frac{2\pi N_m \tau}{60} = \frac{PMEF(V_{DES})(N_m)}{120} \quad (3.34)$$

3.3.5 Flujo de combustible

El volumen de combustible consumido en un tiempo, t , puede ser de 25 ml o 50 ml. Y como la densidad típica del combustible diésel es 0.85 g/ml, este volumen corresponde a la masa, m , de 21.25 g o 42.5 g. El flujo de combustible para una masa de 21.25 g está dada por:

$$\dot{m}_{comb} = \frac{3.6m_{comb}}{t} \quad (3.35)$$

El flujo de combustible está en (kg_{comb}/h), la masa de combustible (m_{comb}) y el tiempo en (s).

3.3.6 Flujo de calor proporcionado por el combustible

Poder calorífico inferior de combustible, un valor típico de poder calorífico inferior del combustible diésel es 43,000 kJ/kg_{comb}; entonces la potencia proporcionada por el combustible es:

$$\dot{Q}_{comb} = 11.9\dot{m}_{comb} \quad (3.36)$$

El flujo de combustible está en (kg_{comb}/h) y el flujo de calor en (kW).

3.3.7 Densidad del aire

3.3.7.1 Densidad del aire se obtiene a partir de la ecuación de los gases ideales

$$\rho_a = \frac{P_{atm}}{R_a T_{atm}} \quad (3.37)$$

La velocidad del motor es el producto de la velocidad de giro del motor y su radio de palanca:

3.3.8 Potencia

La potencia del motor será la misma que la potencia del dinamómetro:

$$\dot{W}_m = \frac{2\pi N_m \tau_m}{60} \quad (3.38)$$

La potencia del dinamómetro se expresa de la siguiente manera

$$\dot{W}_d = \frac{2\pi N_d \tau_d}{60} \quad (3.39)$$

La potencia absorbida por el motor en la prueba de arranque se puede calcular del mismo modo.

3.3.9 Eficiencia térmica

Una medida de la eficiencia térmica del motor es la relación entre la potencia generada por el motor y la potencia proporcionada por el combustible. Ésta está directamente relacionada con el consumo específico de combustible:

Capítulo 3

$$\eta_{th} = \frac{8.4}{cec} = \frac{\dot{W}}{10PCI} \quad (3.40)$$

El consumo específico de combustible está en ($\text{kg}_{\text{comb}}/\text{kWh}$); la potencia está en W y el poder calorífico inferior en (kW).

Consumo Específico de Combustible, cec, es la cantidad de combustible para generar un kilowatt hora, es decir, $\text{kg}_{\text{comb}}/\text{kW hr}$:

$$cec = \frac{3600\dot{m}_{comb}}{\dot{W}} \quad (3.41)$$

En este caso el flujo de combustible está en ($\text{kg}_{\text{comb}}/\text{s}$) y la potencia en (kW).

El consumo específico de combustible también se puede escribir de la siguiente manera

$$cec = \frac{1000\dot{m}_{comb}}{\dot{W}} \quad (3.42)$$

En este caso el flujo de combustible está en ($\text{kg}_{\text{comb}}/\text{h}$) y la potencia en (W).

Los parámetros utilizados en este estudio para medir el desempeño del motor son: la potencia generada, el torque del motor, la eficiencia térmica y el consumo específico de combustible. Además, para las mezclas se realizó un análisis paramétrico en función de la velocidad de giro del motor en un rango de operación de 1,200 rpm a 1,800 rpm. Se analizaron la potencia generada, el torque, la eficiencia térmica y el consumo específico de combustible. Las diferencias del comportamiento de las mezclas B5, B10 y B20 con lo que se obtiene utilizando diésel PEMEX, resulta derivado del cambio en el índice de cetano del biodiesel según Cherng (Cherng-Yuan Lin & Hsiu-An Lin, 2006) y Szybist (Szybist, et al., 2007) difiere cerca del 10% respecto al diesel de petróleo.

3.3.10 Potencia generada

La Figura 3.9 muestra el comportamiento de la potencia generada del motor diésel Merlin 2 con mezclas B5, B10, B20 y diésel PEMEX en función de la velocidad de giro del motor. La mayor potencia generada de 570 W se logra con el diésel PEMEX a una velocidad de giro de 1,200 rpm. Sin embargo, para las mezclas con biodiesel, con la mezcla B20 se alcanza la mayor potencia generada, que es de 561 W a 1,603 rpm; con la mezcla B10 se generan 550 W a 1,550 rpm. Por otra parte, para el rango de velocidades de 1,505 rpm a 1,705 rpm, las potencias generadas utilizando las mezclas con biodiesel son mayores a las obtenidas con el diésel PEMEX. Además, para velocidades de giro mayores a 1,603 rpm, la potencia generada en el motor disminuye con todos los tipos de combustible.

Capítulo 3

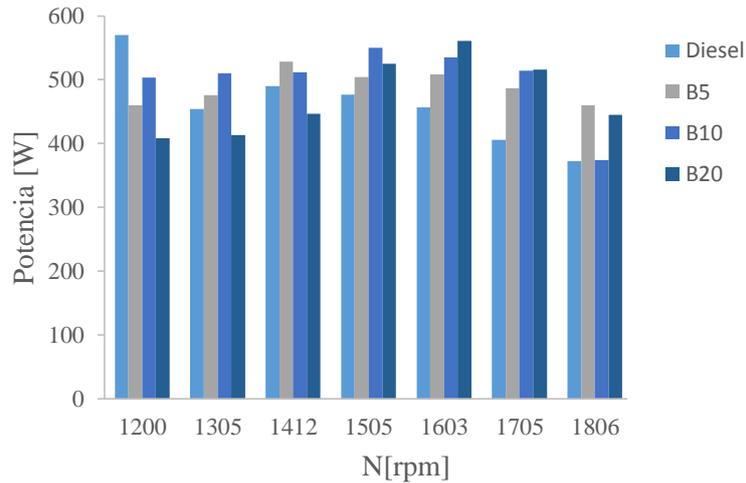


Figura 3.9. Potencia del motor con mezclas B5, B10, B20 y diésel-PEMEX a diferentes velocidades de giro.

3.3.11 Torque del motor

La Figura 3.10 muestra el torque del motor diésel con las mezclas B5, B10, B20 y diésel-PEMEX en función de la velocidad de giro del motor. El mayor torque, 2.9 Nm, se tiene con la mezcla B5 a una velocidad de 1,210 rpm; sin embargo, a medida que aumenta la velocidad de giro, usando esta mezcla, disminuye el torque. Además, los menores torques se obtienen a una velocidad de giro de 1,808 rpm utilizando los cuatro tipos de combustibles, de tal manera que, el menor torque es de 1.3 Nm para la mezcla B10.

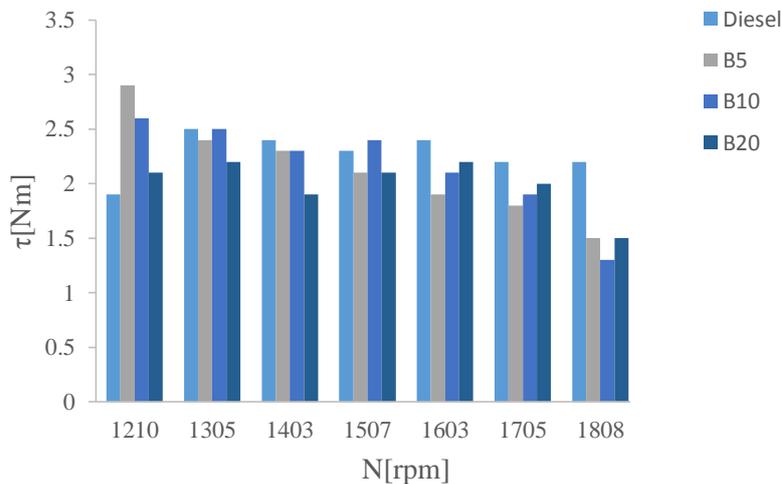


Figura 3.10 Torque del motor con mezclas B5, B10, B20 y diésel PEMEX a diferentes velocidades de giro.

3.3.12 Eficiencia térmica

La Figura 3.11 muestra la eficiencia térmica del motor con mezclas B5, B10, B20 y diésel-Pemex a diferentes velocidades de giro del motor. La mayor eficiencia térmica es de 20.26% y se alcanza con el diésel Pemex a una velocidad de giro de 1,911 rpm; sin embargo, para las mezclas con biodiésel, la mayor eficiencia térmica corresponden al B10 con 17.57% para 1,603 rpm y 17.51% para 1,507 rpm. Por otra parte, la menor eficiencia térmica, 9.35%, se alcanza con el diésel-PEMEX a 1,210 rpm.

Capítulo 3

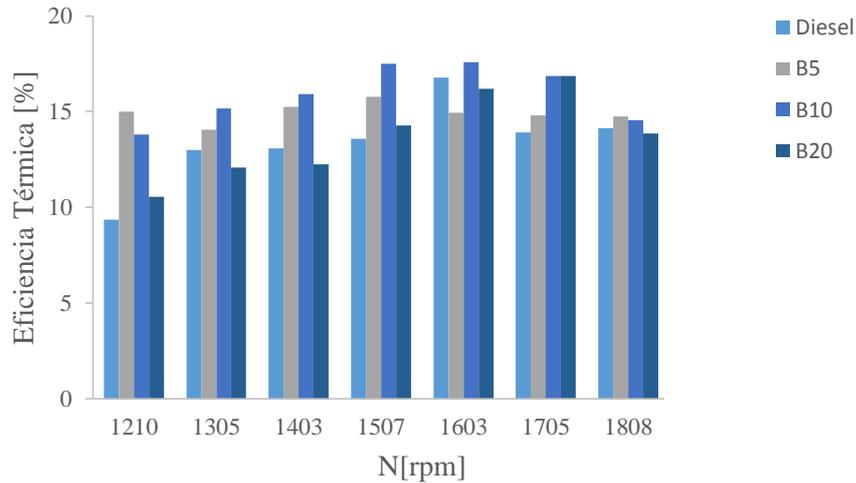


Figura 3.11 Eficiencia térmica del motor con mezclas B5, B10, B20 y diesel PEMEX a diferentes velocidades de giro.

3.3.13 Consumo específico de combustible

La Figura 3.12 muestra el consumo específico de combustible en función de la velocidad de giro del motor con diferentes mezclas y diésel-PEMEX. Los menores consumos específicos de combustible se tienen para el B10 con 0.47 kg/kWh a 1,600 rpm y de 0.48 kg/kWh a 1,500 rpm. Por otro lado, el mayor consumo específico de combustible, 0,89 kJ/kWh, se tiene con el diésel-PEMEX a 1,200 rpm.

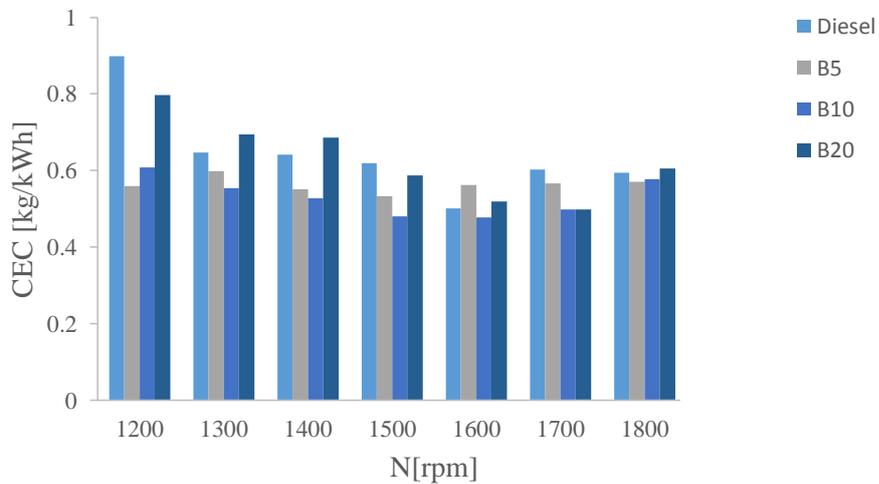


Figura 3.12 Consumo específico de combustible del motor a diferentes velocidades de giro mezclas B5, B10, B20 y diésel PEMEX.

3.3.14 Emisiones contaminantes de la combustión de mezclas de biodiesel

En la Figura 3.13 se muestra el analizador de gases BOSH modelo BEA 350, con este equipo se midieron las emisiones de CO, CO₂, HC, y la opacidad de los gases de escape.

Capítulo 3



Figura 3.13 Analizador de gases de escape Bosch BEA 350 y parámetros medidos por el analizador.

En la Tabla 3.5 se dan las especificaciones de los rangos de medición del equipo BOSCH BEA 350.

Tabla 3.5. Especificaciones de los rangos de medición del equipo BOSCH BEA 350.

Componente	Módulo de medición de gases de escape	
CO	0.000 – 10.00 % vol	0.001 % vol
CO ₂	0.00 – 18.00 % vol	0.01 % vol
HC	0 – 9999 ppm vol	1 ppm vol
O ₂	0.00 – 22.00 % vol	0.01 % vol
λ	0.500 – 9.999	0.001
Cantidad medida	Módulo de medición de opacidad	
Grados de opacidad	0 – 100 %	0.1 %
Coef. Absorción luz k	0 – 9.99 1/m	0.01 1/m

Con la combustión del biodiesel en un motor, se proporciona la energía necesaria para generar trabajo mecánico, sin embargo, también se producen contaminantes como bióxido de carbono, CO₂, el monóxido de carbono, CO, inquemados, óxidos de nitrógeno, NO_x y material particulado. Las afectaciones causadas por estos contaminantes son: el CO₂ contribuye al calentamiento global; el CO reduce la capacidad de la sangre para absorber oxígeno y, en altas concentraciones, causa asfixia e inclusive la muerte; los inquemados son tóxicos y pueden reaccionar con los NO_x para formar el smog; y el material particulado causa problemas de respiración, de visibilidad, y ensuciamiento de los suelos.

Se realizó un análisis paramétrico para las diferentes mezclas con biodiesel para conocer las emisiones de CO, CO₂, inquemados HC y de la opacidad en función de la velocidad de giro del motor en un rango de operación de 1,200 rpm a 1,800 rpm.

3.3.15 Emisiones de monóxido de carbono CO

La Figura 3.14 muestra el comportamiento de las emisiones de CO de un motor diésel con mezclas de B5, B10, B20 y diésel PEMEX en función de la velocidad de giro del motor. Para los cuatro tipos de combustibles, las mayores emisiones de CO se generan a 1,200 rpm; sin embargo, a medida que la velocidad de giro aumenta, las emisiones de CO disminuyen, por ejemplo, al cambiar la velocidad de giro de 1,200 rpm a 1,300 rpm, las emisiones disminuyen en un 47.92% con diésel, 37.55% con B5, 115.63% con B10 y 21.26% con B20. Por otra parte, para las velocidades de giro de 1300 rpm, 1500 rpm, 1600 rpm y 1800 rpm, se tiene más emisión de CO con la mezcla B20, y para las otras velocidades, las mayores emisiones de CO corresponden al diésel PEMEX.

Capítulo 3

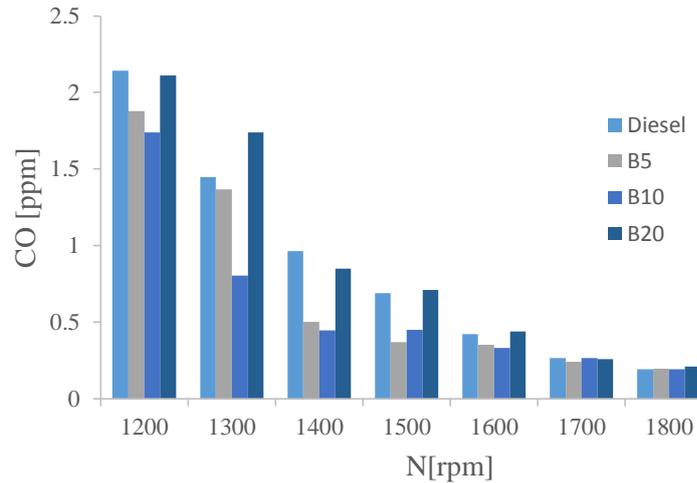


Figura 3.14 . Especificaciones de los rangos de medición del equipo BOSCH BEA 350

3.3.16 Emisiones de bióxido de carbono CO₂

En la Figura 3.15 se muestran las emisiones del CO₂ en función de las velocidades de giro del motor. Cuando la velocidad de giro aumenta, las emisiones de CO₂ disminuyen, de tal manera que, aumentando la velocidad de 1200 rpm a 1300 rpm, las emisiones disminuyen en un 4.38% con diésel, 0.8% con B5, 2% con B10 y 7.78% con B20. Por otra parte, para las velocidades de giro de 1200 rpm, 1500 rpm, 1600 rpm, 1700 rpm, 1800 rpm y 1900 rpm, se tienen las mayores emisiones de CO₂ con la mezcla B20; y para las otras velocidades, la mezcla B5 tiene las mayores emisiones de CO₂.

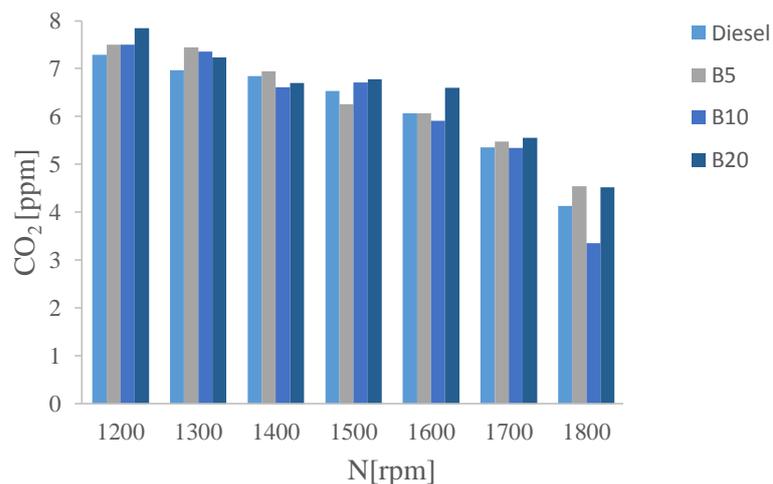


Figura 3.15 . Emisiones de CO₂ del motor con mezclas B5, B10, B20 y diésel PEMEX a diferentes velocidades de giro.

3.3.17 Inquemados HC

En la Figura 3.16 se muestra el comportamiento de los inquemados HC en función de las velocidades de giro del motor. A medida que la velocidad de giro se incrementa, los inquemados disminuyen; por ejemplo, al aumentar la velocidad de 1200 rpm a 1300 rpm, las emisiones disminuyen en un 8.85% con diésel, 2.92% con B5, 13.7% con B10 y 1.54% con B20. Por otra parte, para las velocidades de giro de 1200 rpm, 1500 rpm, 1600 rpm, 1800 rpm, y 1900 rpm, se tienen la mayor producción de inquemados con la mezcla B20.

Capítulo 3

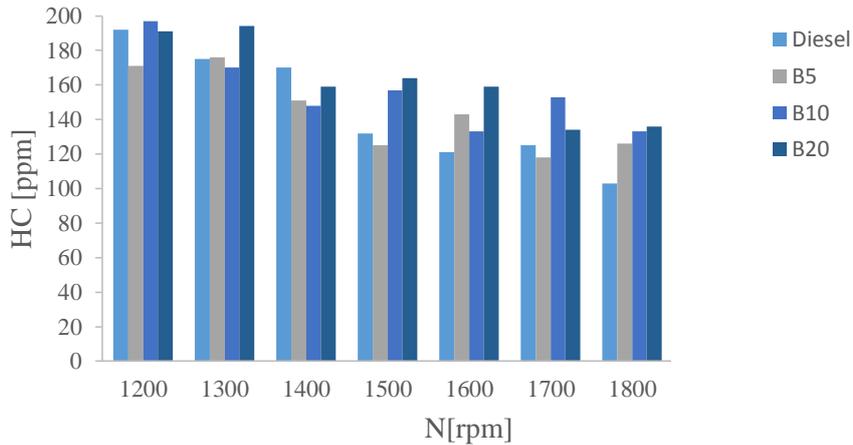


Figura 3.16. Emisiones de HC del motor para mezclas con biodiesel a diferentes velocidades.

3.3.18 Opacidad

La Figura 3.17 muestra la opacidad de los gases de combustión en función de las velocidades de giro del motor. Cuando la velocidad de giro se incrementa, la opacidad disminuye por la disminución de las emisiones contaminantes, tales como CO₂, CO e inquemados HC, de tal manera que, al aumentar la velocidad de 1200 rpm a 1300 rpm, la opacidad disminuye en un 5.84% con diésel, 3.31% con B5, 30.94% con B10 y 4.91% con B20. Por otra parte, para las velocidades de giro de 1400 rpm, 1500 rpm, 1600 rpm, 1700 rpm y 1800 rpm, se tienen las mayores opacidades con el combustible diésel PEMEX.

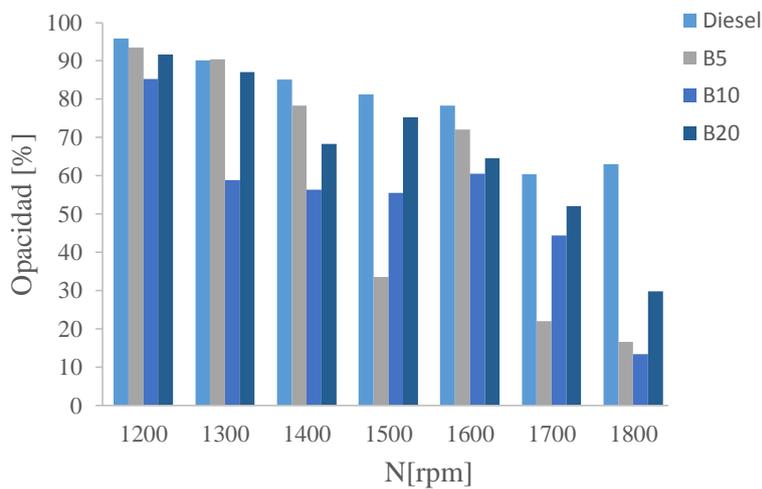


Figura 3.17. Opacidad de los gases de escape del motor para mezclas con biodiesel a diferentes velocidades.

Capítulo 3

Conclusiones

Con relación al desempeño de un motor diésel con las diferentes mezclas se tiene que las mayores eficiencias térmicas son para la mezcla B10 con un promedio de 17.57% para un rango de operación de velocidades de giro del motor entre 1,500 rpm a 1,600 rpm; los menores consumos específicos de combustible se tienen para el B10 con un promedio de 0.47 kg/kWh en un rango de 1,500 rpm a 1,600 rpm; la mayor potencia generada se logra con la mezcla B20 con 561 W a 1,603 rpm, seguida de la mezcla B10 con 550 W a 1,550 rpm.

Además, en el análisis de las emisiones del motor diésel se tiene que: para todos los combustibles usados, las mayores emisiones de CO se encuentran a 1,200 rpm, sin embargo, a medida que la velocidad de giro aumenta, las emisiones de CO disminuyen, indicando una combustión más completa; cuando la velocidad de giro aumenta, las emisiones de CO₂ disminuyen, sin embargo, para las velocidades de giro de 1200 rpm, 1500 rpm, 1600 rpm, 1700 rpm, 1800 rpm y 1900 rpm, se tienen las mayores emisiones de CO₂ debidas a la mezcla B20, mientras para las otras velocidades la mezcla B5 tiene las mayores emisiones de CO₂; a medida que la velocidad de giro se incrementa, sin embargo las emisiones de CO₂, se deben considerar en el inventario del ciclo del CO₂, porque la materia prima utilizada es un material orgánico, los inquemados disminuyen. Sin embargo, para las velocidades de giro de 1200 rpm, 1500 rpm, 1600 rpm, 1800 rpm, y 1900 rpm, se tienen la mayor producción de inquemados debida a la mezcla B20; cuando la velocidad de giro se incrementa, la opacidad disminuye por la disminución de las emisiones contaminantes, tales como CO₂, CO e inquemados HC. Sin embargo, a las velocidades de giro de 1400 rpm, 1500 rpm, 1600 rpm, 1700 rpm y 1800 rpm, se tienen las mayores opacidades para el diésel.

Las mezclas de biodiesel-diésel Pemex mostraron mejor desempeño en el motor diésel respecto del diésel-Pemex, pero con la mezcla B10 se obtuvo el mejor rendimiento respecto de la B5, B20. A pesar de que las mezclas de biodiesel-diésel Pemex muestran mayores emisiones de CO, CO₂, e inquemados, no contiene PAH, n-PAH's, ni azufre que son emisiones cancerígenas. En cuanto a las emisiones de CO₂, con el ciclo del carbono se reducen alrededor del 60% de las totales.

Con el estudio realizado en este trabajo se muestra que el biodiesel a partir de ACU funciona como un aditivo del diésel para su quema en el motor diésel, además no se realizaron cambios o ajustes en el motor. También la calidad del biodiesel producido depende directamente de la materia prima, sin embargo, una materia prima como el ACU para la producción de biodiesel arrojó resultados que se encuentran en rangos aceptables para su producción.

Referencias

- Aguledo, J. R.; Benjumea, P. ; Gómez, E.; Pérez, J. F., (2003). Una revisión del desempeño mecánico y ambiental. *Ingeniería y Desarrollo*, Issue 13, pp. 1-14.
- Alcantara, R. y otros, (2000). Catalytic production of biodiesel from soybean oil. Used frying oil and tallow. *Biomass Bioenergy*, Volumen 18, pp. 815-827.
- Allawzi , M. & Kandan, M., (2000). Parametric study of biodiesel production from used soybean oil. *Lipid Science*, 5(1), pp. 75-85.
- Al-Widyan, M. & Al-Shokh, A. I., (2002). Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioreosur Technol*, Volumen 6, pp. 85-253.
- Arquiza, A., Bayungan, M. & Tan, R., (2000). *Production of biodiesel and oleochemicals from used frying oil*. [En línea] Available at: <www.people.cornell.edu/pages/jaa56>.
- Atapour, M. & Kariminia, H., (2011). Characterization and transesterification of Iranian bitter almond oil for biodiesel production. *Applied Energy*, Volumen 88, p. 2377–2381.
- Buyukkaya, E., (2010). Effects of biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. *Fuel*, Volumen 89, pp. 3099-3105.
- Caballero, E. M. y otros, (2012). Aceites reciclados de cocina como materia prima de próxima generación para la obtención de biodiesel en chiapas. *Ide@s CONCITEG*, 7(85), pp. 895-910.
- Castro, P. & Castillo-Lima, L., (2007). *Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú*. Lima: Soluciones Prácticas-ITDG.
- CE, G. y otros, (1982). Fuel properties of Elelven vegetable oils. *Fuel Propieties* , Issue 85, pp. 1472-1483.
- Cengel A, Y. & Boles A., M., (2012). *Termodinámica*. 7ma ed. México: Mc Graw Hill.
- D. Seider, W., Seader, J. & Lewies, D. R., (2003). *Product and Process Desing Principles Syntesis, Analysis, and Evaluation*. segunda ed. Pensilvania: Willey intrenational.
- Demirbas, A., (2008). *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. London: Springer.
- Demirbas, A., (2008). *Biofuesls. Securing the planets energy needs*. Turkey: Springer.
- Dergal, S. B., (2006). *Química de los alimentos*. Estado de México: PEARSON EDUCACIÓN.
- Dorado, M., Ballesteros , E., Mittelbach , M. & Lopez, F., (2004). Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed trasesterification process of used olive oil. *Eenergy Fuel*, 110(8), pp. 75-82.
- Encinar, J., Juan, F., Gonzales, J. & Rodriguez-Reinares, A., (2007). Ethanolisys of used frying oil: biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, 88(5), pp. 513-522.
- Freedman, B., Butterfield, R. O. & Pryde, E., (1986). Transesterificación kinetics of soybean oil. *Journal of the american oil chemists society*, 63(10), pp. 1375-1380.
- Freedman, B., Pryde, E. H. & Mounts, T., (1984). Variables affecting the yields of fatty esteres from transesterified vegetable oils. *Journal of American Oil Chemists Society*, 61(10), pp. 1638-1643.
- G., Kafuku; M., Mbrawa, (2010). Alkaline Catalyzed biodiesel production from Moringa oleifa oil with optimized production parameters. *Appl Energy*, 8(87), pp. 2561-2566.

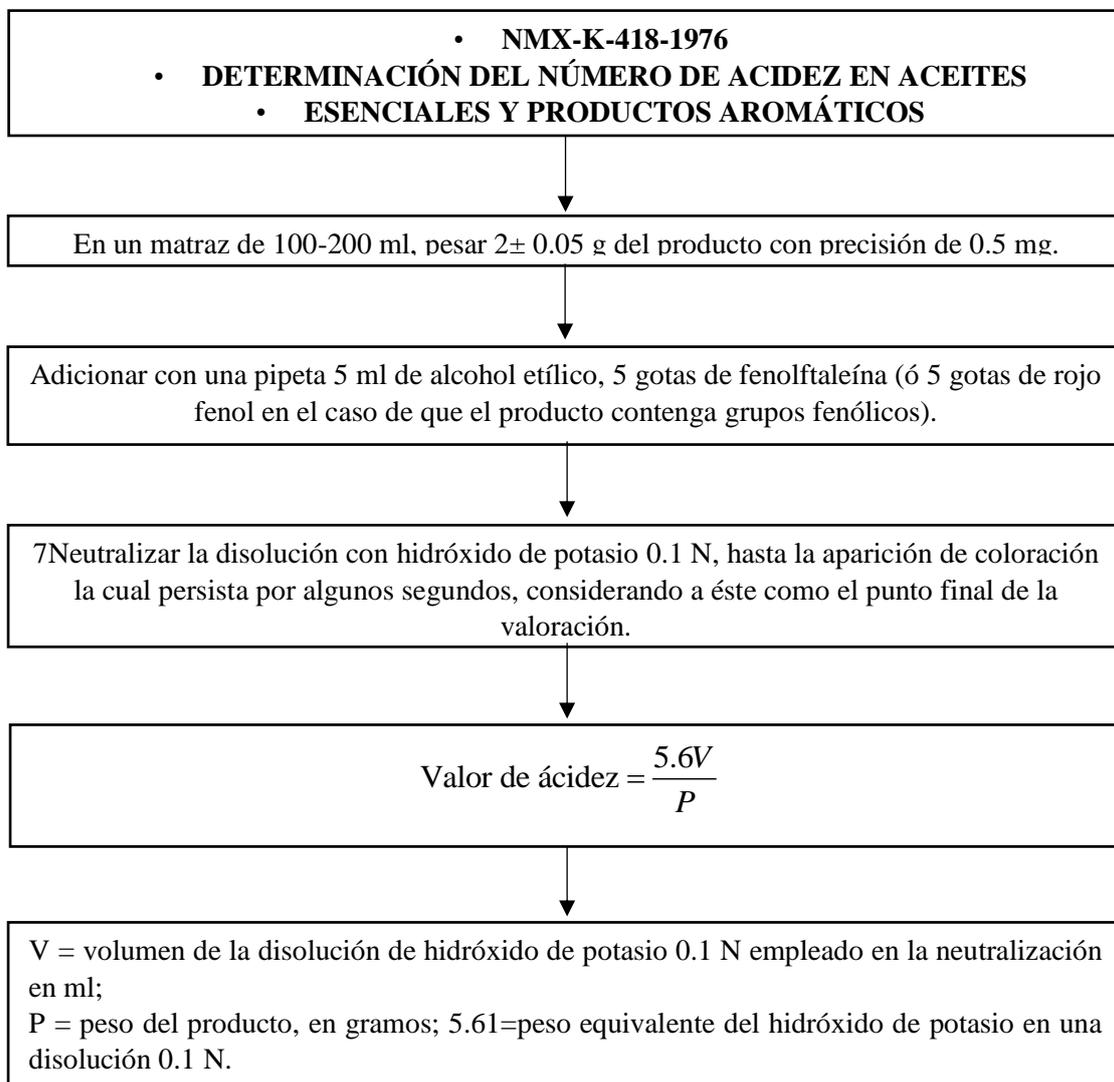
- Georgogianni, K. y otros, (2007). Biodiesel production-, reaction y process oarameters of alkali- catalysed transesterification of waste frying-oils. *energy. Energy and Fuels*, 21(5), pp. 3023-3027.
- Gustone, F. D., (2011). *Vegetable oils in food tecnology*. UK: WILEY-BLACKWELL.
- Hampshire, U. o. n., (2012). *UNH University of new Hampshire*. [En línea] Available at: <http://www.unh.edu/unhtoday/2012/02/fuel-future>
- j., V. g. y otros, (2004). *Biodiesel Production Technology*. [En línea] Available at: <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf>
- K, J., R, G., LC, M. & AK, D., (2008). Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Appl Catal B: Enviroment*, Volumen 87, pp. 3490-3496.
- Knothe, G., (1999). Rapid monitoring of trnssesterifcacion and aceeing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fibre optic probe. *Journal of American Oil Chemists Society* , pp. 795-800.
- Knothe, G., (2001). Historical perspective on vegetable oil-based diesel fuels. *AOCS Inform 12*, pp. 1103-1107.
- Korbitz, W., (1999). Biodiesel production in Europe and North America. An encouraging prospsect. *Renewable energy*, Volumen 16, pp. 1078-1083.
- KS, L., (1994). Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatographic analysis of lipids in biological materials. *J Am Oil Chem Soc*, Issue 71, pp. 1179-1187.
- Lam, M. & Lee, K., (2011). Renewable and sustainable bioenergies production from palm oil mill effluent (POME) win-win strategies toward better enviromental protection.. *Biotechnol Adv.*, 29(1), pp. 124-41.
- Levnspiel, O., (1998). *Ingeniería de las reacciones químicas*. 7a ed. México D.F.: Reverte.
- Londerville , s. & Baukal, C. E.,(2013). *The coen & hamworthy combustion handbook*. New York: CRC Press pp. 561.
- M., E. y otros, (2013). Kinetic Study of Neem Biodiesel Production. *British Biotechnology Journal*, 3(4), pp. 500-508.
- M., R. J. & J., M. P., (2007). Flow propieties of biodiesel fuel blends at low temperature. *Fuel*, 86(12), pp. 143-151.
- Meng, X., Chen, G. & Wang, Y., (2008). Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Processing Technology*, 89(9), pp. 851-857.
- Miao, X. & Li, R., (2009). Effective acide.catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Conserve Manage*, Volumen 20, pp. 2680-2684.
- Miller, A., (2008). [En línea] Available at: <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P1009IYE.pdf>
- MÖ, C. & AN, Z., (2005). Evaluating waste cooking oil as alternaticve diesel fuel. *Fuel GU J Sci*, 18(1), pp. 81-91.
- Nye, M. y otros, (1983). Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification. *preliminary test*, 60(8), pp. 1598-1601.
- Ochard, B., Denis, J. & John , C., (2007). Developments in biofuels processing technologies. *world pups*, Volumen 487, pp. 24-28.
- Qinfan, X., (2011). *Diesel engine system design*. Philadelphia: Wppdhead Publisisng limited.

- Rathore , V., Tyagi, S., Newalkar, B. & Badoni, R., (2015). Jatropha and karanja oil derived DMC-biodiesel synthesis: A kinetics study. *Fuel*, Volumen 140, pp. 567-68.
- Refaat, A. y otros, (2008). Production optimization and quality assesment of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J Environ*, 5(1), pp. 760-7.
- Reif, K. & Baden-Württemberg, D. H., (2014). *Diesel Engine mangement System and Components*. Germany: Springer.
- Reports and publications, junio (2014). *statistical review of world energy*. [En línea] Available at: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf>
- Sharma, Y. C., Singh, B. & Upadhyay, S., (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: review. *A review fuel*, 87(12), pp. 2355-2373.
- Soriano, J. y otros, (2005). Crystallization behavior of neat biodiesel and biodiesel treated with ozonied vegetable oil. *Lipid Science asn Technology*, 107(9), pp. 689-696.
- Sudhir, C. V., Sharma, N. Y. & Mohanan, P., (2007). Potential of waste cooking oil as biodiesel feedstock. *Emirates J Eng Res*, pp. 69-75.
- Talebian-Kiakalaieh, Amin; Saidina Amin, Nor Aishah; Mazaheri, Hossein, (2013). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking. *Applied Energy*, Issue 104, pp. 683-710.
- Tariq, M., Ali, T. & Khalid, N., (2012). Activity of homogeneous and heterogeneous catalisys, spectroscopic anda cromatographic characterization of biodiesel: A review. *renewable and sustainable energy reviews*, pp. 6303-6316.
- Tomasevic, A. & Siler-Marinkovic, S., (2003). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Process Technol. Fuel Processing Technology*, 81(1), pp. 1-6.
- Van Gerpen, J. y otros, (2004). *Biodiesel Analitical method. Subcontractor report*. [En línea] Available at: <http://mybiofuels.org/Pubs/Biodiesel%20Analytical%20Methods.pdf>
- X., M., G., C. & Y., W., (2008). Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Process Tecnol* , 5(1), pp. 851-857.
- Zhao, H., (2010). *Injection combustion engine technologies and development*. UK: CRC press.

Anexos. Procedimientos de aplicación de las normas mexicanas utilizadas

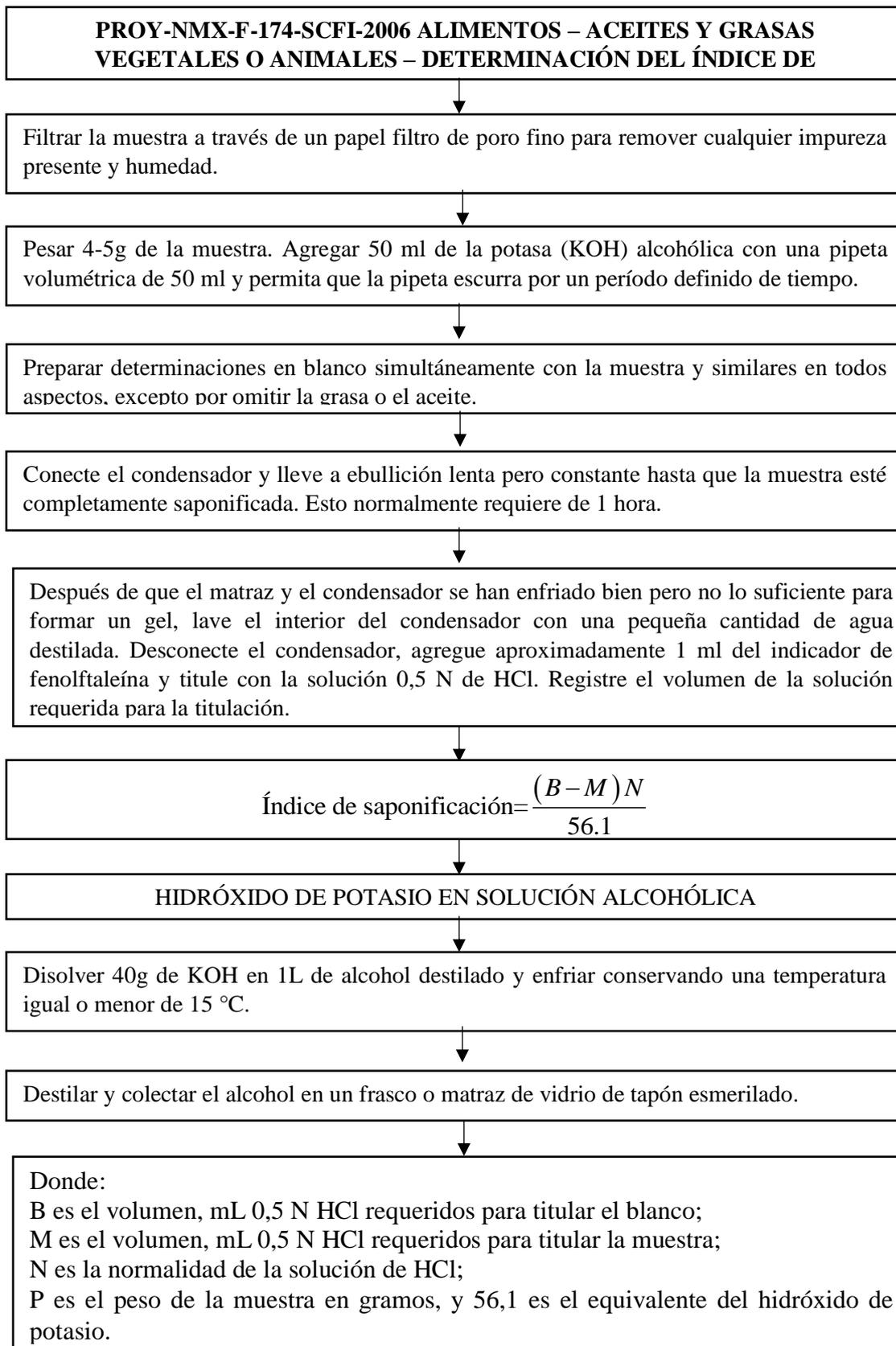
Anexos

Anexo 1



Anexos

Anexo 2



Anexos

Anexo 3

**NMX-K-395-1972. MÉTODO DE PRUEBA PARA LA DETERMINACIÓN
DEL ÍNDICE DE ESTER EN ACEITES Y GRASAS VEGETALES O
ANIMALES.**

Es la diferencia que resulta de restar al valor obtenido de "Índice de Saponificación", el valor correspondiente de "Índice de Acidez" de una muestra dada.

$$IE = IS - IA$$

IE=Índice de esteres
IS=Índice de saponificación
IA=Índice de Acidez

Anexos

Anexo 4

NMX-F-154-1987. ALIMENTOS. ACEITES Y GRASAS VEGETALES O ANIMALES. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE PERÓXIDO.

Pesar 5.0 g ± 0.05 g de muestra dentro del matraz, se añaden 30 cm³ de solución de ácido acético-cloroformo y se agita hasta que la muestra se disuelve totalmente.

Con una Pipeta Mohr, se agregan 0.5 cm³ de solución saturada de yoduro de potasio; se agita y se deja reposar durante 1 minuto, después del cual se adicionan

Se titula lenta y cuidadosamente con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio; se agita vigorosamente después de cada adición, hasta tener una coloración ligeramente amarilla; se añaden 0.5 cm³ de solución indicadora de almidón y se continúa la titulación sin dejar de agitar hasta la desaparición del color azul.

$$\bullet \quad \text{I.P} = (A - A_1) \times N \times \frac{1000}{M}$$

Donde:

B es el volumen de solución tituladora, en mL, del blanco.

S es el volumen de solución tituladora, en mL, de la muestra

M es la Molaridad de la solución del Tiosulfato de Sodio.

Anexos

Anexo 5

NMX-F-211-SCFI-2012 ALIMENTOS – ACEITES Y GRASAS VEGETALES O ANIMALES - DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD Y MATERIA VOLATIL

Pesar cuidadosamente 5-20 g de la muestra en un vaso tarado
-Calentar la muestra con agitación
-Cuando se aproxima al punto final esto lo podemos juzgar en el cese de burbujas de vapor y también por la ausencia de espuma. Otro buen método de juzgar el punto final es colocando un vidrio de reloj limpio y seco sobre el vaso

La presencia de vapor se indica por la condensación sobre el vidrio del reloj. La temperatura de la muestra no debe en ningún momento exceder 130 °C, excepto al final de la prueba.

-Cuando el punto final aparente ha sido alcanzado caliente momentáneamente al punto humeo incipiente, pero teniendo precaución de no sobrecalentar

$$\% \text{ de Humedad y m.Volatil} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$$

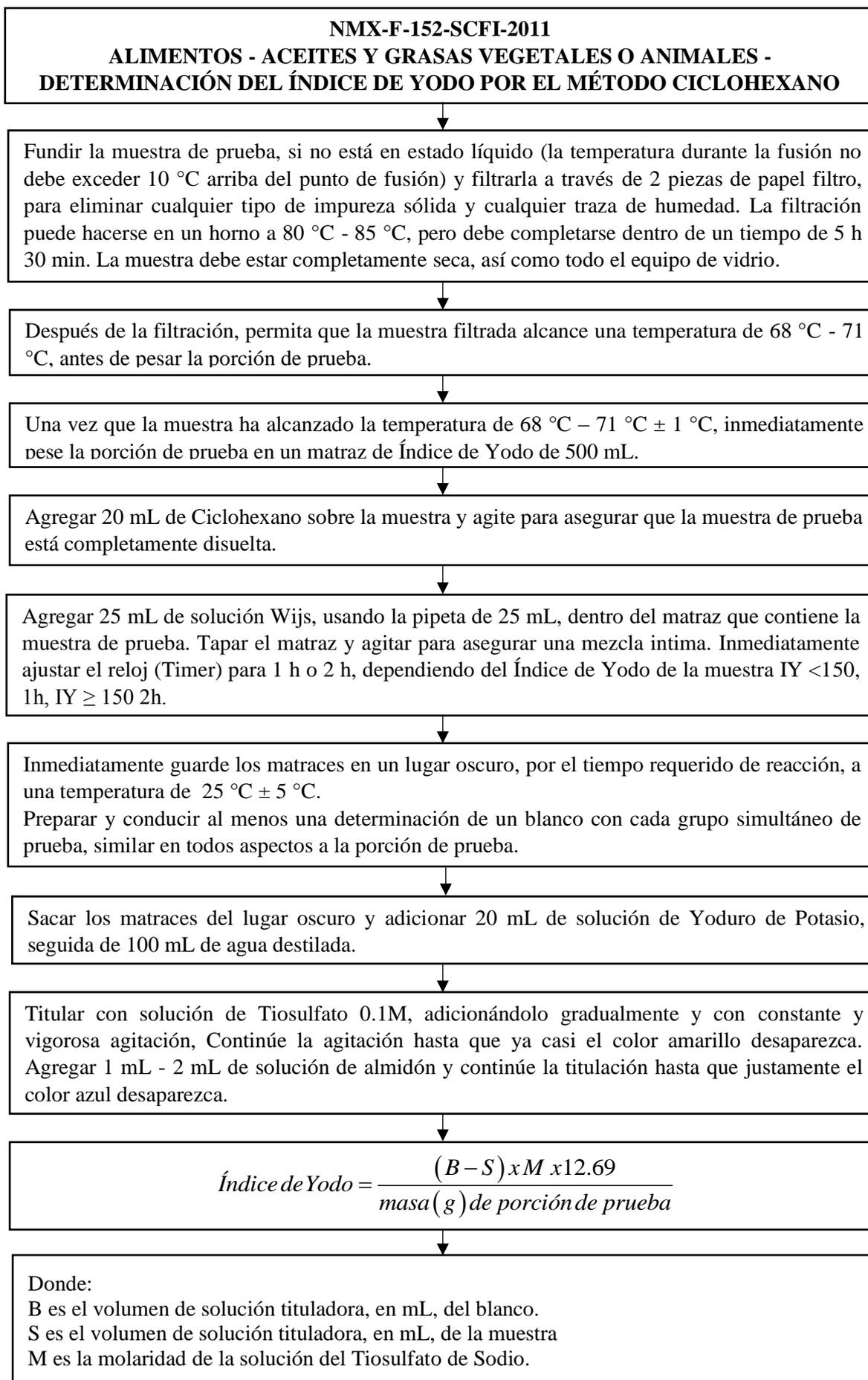
Donde:

M₁= es la masa de la muestra inicial en gramos

M₂= es la masa de la muestra final en gramos

Anexos

Anexo 6





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00009

Matrícula: 2131800641

PRODUCCION, CARACTERIZACION
Y DESEMPEÑO DEL BIODIESEL EN
UN MOTOR DIESEL CON MEZCLAS
B5, B10 y B20

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 19 del mes de febrero del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MIGUEL ANGEL VACA HERNANDEZ
MTRO. ALEJANDRO TORRES ALDACO
DR. ENRIQUE BARRERA CALVA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: VICTOR HUGO CASTILLO BARRAGAN



VICTOR HUGO CASTILLO BARRAGAN
ALUMNO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. MIGUEL ANGEL VACA HERNANDEZ

VOCAL

MTRO. ALEJANDRO TORRES ALDACO

SECRETARIO

DR. ENRIQUE BARRERA CALVA