

**CARATERIZACIÓN DEL BODIESEL PRODUCIDO A PARTIR DE ACEITE DE
HIGUERILLA Y EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO SOBRE EL
PORCENTAJE DE GLICERINA**



**JORGE ANDRÉS ARDILA JAIME
ADRIANA NATHALY LEÓN NAIZAQUE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL PRODUCIDO A PARTIR DE ACEITE DE
HIGUERILLA Y EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO SOBRE EL
PORCENTAJE DE GLICERINA**

**JORGE ANDRÉS ARDILA JAIME
ADRIANA NATHALY LEÓN NAIZAQUE**

Trabajo presentado como requisito para
Optar al título de Ingeniero Químico

Director

MARIO ALVAREZ CIFUENTES
Ingeniero Químico M.Sc, Ph,D

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

Gracias a Jesucristo Por ser Mi Guía, Mi Fuerza, Mi Luz y porque su presencia estuvo conmigo en los momentos más difíciles, me llamó, me levantó, me sostuvo y hemos llegado juntos hasta el final de este camino.

A mis padres por su apoyo y a Mi Abuela por su incondicional compañía.

JORGE ANDRÉS ARDILA J.

¡¡El auténtico soñador sueña lo imposible!!

La realización de este trabajo ha sido enteramente posible gracias al compromiso y esfuerzo de mis padres y al apoyo de mis hermanos y demás familiares...

...Y como este libro es una marca de mi existencia, imposible no agradecer a mis compañeros de estudio y amigos de la vida, por su ayuda y por todos los momentos que disfrutamos y luchamos juntos.

A todas estas personas van mis más sinceros agradecimientos.

¡¡Sí, es real: Mi Dios, es el Dios de lo imposible!!

ADRIANA NATHALY LEÓN NAIZAQUE

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA por abrirnos sus puertas, sus fuentes de conocimiento, educación y brindarnos oportunidad para llevar a cabo este trabajo.

A la Doctora Janeth Aidé Perea por su orientación y el apoyo de su grupo de investigación CICTA.

Al Doctor Mario Alvarez por sus Correcciones y Ajustes.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	2
1.1 BIODIESEL.....	2
1.2 Aceite De Higuera	2
1.2.1 Estimaciones de cultivo Higuera Vs Palma	3
1.3 Metanol.....	5
1.3.1 Metanol Ventajas Y Desventajas	6
1.4 TRANSESTERIFICACIÓN	7
1.4.1 Catálisis Básica.....	8
1.4.2 Catálisis ácida.....	9
1.4.3 Catálisis con Lipasas	9
1.4.4 Alcoholes supercríticos	10
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	10
2.1 INTRODUCCIÓN.....	10
2.1.1 REACTIVOS	10
2.2 METODOLOGÍA.....	11
2.2.1 Experimentación preliminar.....	11
2.2.2 Transesterificación con metanol	13
2.2.3 Diseño experimental	13
2.2.4 Purificación del Biodiesel	16
2.2.5 Caracterización del biodiesel	17
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	20
3.1 Experimentación preliminar	20
3.1.1 Caracterización de la materia prima.....	21
3.1.2 Neutralización con NaOH.....	21
3.2 Transesterificación con Metanol.....	22
3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL	23
3.4 Caracterización del Biodiesel	25
4. CONCLUSIONES	26
5. RECOMENDACIONES	27
6. BIBLIOGRAFÍA	28
7. ANEXOS	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Reacción de transesterificación por etapas.....	8
Figura 1.2 – Reacción de Neutralización y Saponificación.....	9
Figura 1.3 – Reacción de esterificación	9
Figura 2.1 - Diagrama de las Etapas del procedimiento experimental.	11
Figura 2.2. - Determinación de la acidez.....	11
Figura 2.3 – Diagrama de bloques	14
Figura 2.4 y 2.5 – Montaje de transesterificación.....	15
Figura 2.6 – Decantación T= 50°C.....	18
Figura 2.7 - Decantación T= 70°C.....	15
Figura 2.8 – Lavado del biodiesel.....	19
Figura 2.9 – Neutralización	16
Figuro 2.10 - Determinación de la densidad por medio del densímetro	17
Figura 2.11 - Determinación de la viscosidad	18
Figura 2.12 – Espectrofotometría Infrarroja.....	20
Figura 3.1 – Montaje preliminar.....	23
Figura 3.2 – Producto para RMA <9:1.....	20
Figura 3.3 – Variación de la acidez con el tiempo	21
Figura 3.4 – Rendimiento de las reacciones	22
Figura 3.5 –RXN1.....	26
Figura 3.6 RXN 2.....	26
Figura 3.7- RXN 1	23
Figura 3.8 –RXN2.....	26
Figura 3.9 RXN3.....	26
Figura 3.10- RXN 4	23
Figura 3.11 –RXN 5.....	26
Figura 3.12 –RXN6.....	26
Figura 3.13- RXN 7.....	26
Figura 3.14- RXN 8	23
Figura 3.15 – Efectos sobre el porcentaje de Glicerina.....	25

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 – Metil Esteres Provenientes del ADH (Aceite De Higuera)	2
Tabla 1.2 – Composición ADH	3
Tabla 1.3 – Estimaciones de cultivo Higuera vs. Palma	4
Tabla 1.4 – Variedades de cultivo y beneficios en rendimiento y empleos	5
Tabla 1.5 – Propiedades del Metanol	6
Tabla 2.1 - Variables y sus Niveles.....	14
Tabla 3.1 – Variación de la acidez con respecto al tiempo	21
Tabla 3.2 – Porcentajes de glicerina.....	24

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A LEYES PARA BIOCOMBUSTIBLES EN COLOMBIA.....	29
ANEXO B REQUISITOS DE CALIDAD DEL BIOCOMBUSTIBLE PARA MEZCLAR CON LOS COMBUSTIBLES DIESEL	30
ANEXO C ACEITES VEGETALES	32
ANEXO D CALOR ESPECÍFICO Y CALOR LATENTE DEL METANOL (T, P).....	34
ANEXO E PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DEL ACEITE DE HIGUERILLA	36
ANEXO F DISEÑO DE EXPERIMENTOS	41
ANEXO G TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	43
ANEXO H ANÁLISIS ESTADÍSTICO	52
ANEXO I PRODUCTO FINAL T=50; %NaOH=0,8; RMA=9:1	54

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Producir una mezcla de metil-esteres y caracterizar el biodiesel obtenido del aceite de higuera.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Analizar las variables del proceso relacionadas con la obtención de biodiesel. T, concentración de NaOH, relación molar metanol/aceite y evaluar su efecto sobre el porcentaje de glicerina.
- Caracterizar fisicoquímica y reológicamente el biodiesel obtenido en la reacción de transesterificación.
- Comparar las especies higuera y palma mediante una estimación de los rendimientos y parámetros de cultivo.

RESUMEN

TÍTULO

CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL PRODUCIDO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO SOBRE EL PORCENTAJE DE GLICERINA*

AUTORES

JORGE ANDRÉS ARDILA JAIME**

ADRIANA NATHALY LEÓN NAIZAQUE

PALABRAS CLAVES

Transesterificación, Higuierilla, Biodiesel, Catálisis Básica

Descripción:

Se llevó a cabo una investigación experimental con el fin de estudiar y determinar el porcentaje de glicerina en la reacción de transesterificación a partir de *Higuerilla (Ricinus communis L.)*, usando metanol y NaOH como catalizador en un reactor batch de 0.5L. El montaje consistió en un agitador, un condensador, un termómetro, un baño termostático y un balón de 3 bocas. Se realizó un diseño factorial de experimentación 2^3 , en el que se analizaron tres variables del proceso: temperatura, porcentaje de catalizador y relación metanol/aceite y se identificó (T=50°C, %Catalizador=0,8 y RMA=9:1) como la mejor combinación con la que se pudo establecer la menor cantidad de glicerina.

La investigación se llevó a cabo en cuatro etapas i) Una experimentación preliminar ii) El proceso de Transesterificación iii) el Desarrollo del Diseño experimental y iv) La caracterización del Biodiesel, producto de la combinación (T=50°C, %Catalizador=0,8 y RMA=9:1). La remoción de los AGL no fue necesaria debido al bajo porcentaje de acidez del Aceite de higuierilla valores que se mantuvieron por debajo de los parámetros $1,15 < \%AGL < 3$. En conclusión el Biodiesel a partir de aceite de higuierilla es un combustible que puede mezclarse con el diesel corriente en las proporciones B5 y B15, como una alternativa viable para el desarrollo sostenible. Cabe anotar que el principal inconveniente del Biodiesel de Higuierilla es su alta viscosidad comparado con el Biodiesel de palma.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Ingeniería Química, Ing. Químico M. Sc. Ph. D Mario Alvarez Cifuentes

ABSTRACT

TITLE

CHARACTERIZACIÓN OF BIODIESEL PRODUCE FROM CASTOR OIL AND EVALUATION OF PROCESS VARIABLES ON GLYCERINE PORCENTAGE*

AUTHORS

JORGE ANDRÉS ARDILA JAIME**
ADRIANA NATHALY LEÓN NAIZAQUE

KEY WORDS

Transesterification, Castor Oil, Biodiesel, Basic Catalyse

Description:

An experimental investigation was carried out with the purpose to study and to determine the glycerine percentage of the reaction of transesterification from Castor-oil plant (*Ricinus communis* L.), using methanol and NaOH like catalyst in a reactor batch of 0.5L. The assembly consisted of an agitator, a condenser, a thermometer, a thermostat bath and a ball of 3 mouths. A factorial design of experimentation 2^3 was realised, in which three variables of the process were analyzed: temperature, percentage of catalyst and relation methanol/oil and was identified ($T=50^{\circ}\text{C}$, %Catalyst=0,8 and RMA=9: 1) like the best combination with the one than could be established the smaller amount of glycerine.

The investigation carried out in four stages: i) a preliminary experimentation II) the process of Transesterification III) the Development of experimental Design and IV) the characterization of the Biodiesel, product of the combination ($T=50^{\circ}\text{C}$, %Catalyst=0,8, and RMA=9:1). The removal of the AGL was not necessary due to the low percentage of acidity of the Oil of castor-oil plant values that stayed below parameters $1.15\% < \text{AGL} < 3\%$. In conclusion the Biodiesel from castor-oil plant is a fuel that can be mixed with the current diesel engine in the proportions B5 and B15, like a viable alternative for the sustainable development. It is possible to write down that the main disadvantage of the Biodiesel of Castor-oil plant is its high viscosity compared with the Biodiesel of palm.

* Trabajo de grado

**Faculty of physical-chemistry engineerings, chemical engineer, eng. Chemistry M. Sc. Ph D. Mario Alvarez Cifuentes

INTRODUCCIÓN

Durante años los combustibles fósiles se han establecido como la principal fuente de producción de energía, el consumo creciente y la disminución de sus reservas han hecho necesaria la búsqueda e implementación de procesos que involucren fuentes de energía renovables. El consumo de los combustibles tradicionales como el petróleo y sus derivados, el carbón, el gas natural, irán siendo reemplazados por los biocombustibles. El alcohol carburante, el biodiesel y el hidrógeno tienen un mercado creciente y sus líneas de investigación se han intensificado. El gobierno Colombiano esta promoviendo a través de ECOPETROL y Colciencias el desarrollo de estos combustibles, instituciones privadas como Cenipalma y Cenicaña, cuentan con un amplio banco de datos que proporcionan innovación en la investigación y experiencia industrial¹

En este trabajo se presenta a la *Higuerilla (Ricinus communis L.)*, como la materia prima y fuente de energía renovable para la producción de biodiesel, este combustible se define por la American Society for Testing Materials (ASTM) como un combustible renovable constituido por una mezcla de esteres alquílicos de ácidos grasos de cadenas largas, derivados de aceites vegetales o grasas animales”. La higuerilla es una oleaginosa, de las más ricas en aceite ~50% después del fruto de palma africana 60%². El aceite vegetal se utilizó en presencia de Metanol e Hidróxido de sodio como Catalizador. El análisis de la conversión en esteres metílicos (Biodiesel) se realizo con respecto al aceite (Triglicéridos). Varios de los resultados en el estudio tienen relación con las variables que más afectan el rendimiento de la transesterificación, se purificó, caracterizó el biodiesel y se puede concluir que la *Higuerilla (Ricinus communis L.)* es una opción viable para la industria oleoquímica por su rendimiento y calidad del producto obtenido.

¹ Proexport Colombia

² Fedepalma

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 BIODIESEL

El Biodiesel es un combustible para motores diesel, que puede ser producido partiendo de materias primas agrícolas (aceites vegetales y/o grasas animales), aceites o grasa de fritura usados y metanol o etanol, que también pueden obtenerse de productos agrícolas. Es un combustible sintético líquido que se obtiene mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación, y que se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del petrodiesel o gasóleo obtenido del petróleo.

Junto con Brasil, Colombia tiene el marco normativo más desarrollado en la región, ofreciendo incentivos con el ánimo de promover el desarrollo del sector.

La legislación actual tiene el propósito de estimular la producción y el mercadeo con una mezcla del 5%, se espera que el consumo aumente de 55.000 toneladas en el 2007 a 389.500 toneladas en 2015. [1]

Tabla 1.1 – Metil Esteres Provenientes del ADH (Aceite De Higuera) [2].

Metil Éster	Enlaces	Porcentaje Másico
Metil Eicosanoato	(C12:0)	0.3
Metil Linoleniato	(C16:0)	0.3
Metil Esteároleato	(C18:0)	0.3
Metil Palmitoleato	(C16:1)	1
Metil Oleato	(C18:1)	7.4
Metil Linoleato	(C18:2)	3.1
Metil Ricinoleato	(C18:1)	87.0
Dihidroxiestealeato	(C12:1)	0.6

1.2 Aceite De Higuera

El Aceite de Higuera se obtiene a partir de los granos de la higuera (*Ricinus communis* L), En este proceso se genera como subproducto la torta o harina de

higuerilla, versátil abono orgánico, que mejora la fertilidad del suelo sin causarle daños o desgastarlo.

Por ser un producto de origen vegetal, algunas de sus propiedades dependen del manejo que se le haga al grano de extracción, pero otras dependen de las condiciones del proceso en si y de la refinación, tales como temperatura, presión, vacío, concentración de reactivos y tiempos de proceso, pudiendo ser variadas a voluntad para obtener características finales específicas. El índice de yodo indica que contiene menor cantidad de ácidos grasos insaturados que los aceites de oliva, palma e igual cantidad que el aceite de cacahuate y menor que el aceite de maíz. Los índices de hidroxilo y acetilo indican que el aceite de *Ricino* contiene mono y/o diglicéridos. La composición del Aceite, en contenido se muestra a continuación en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 – Composición ADH [5]

Ácidos Grasos	Tipo De Enlace	%(Teor)
Eicosanoico	(C12:0)	0.3
Linolénico	(C16:0)	0.3
Esteárico	(C18:0)	0.3
Palmitico	(C16:1)	1
Oleico	(C18:1)	7.4
Linoleico	(C18:2)	3.1
Ricinoleico	(C18:1)	87.0
Dihidroxiestearico	(C12:1)	0.6

1.2.1 Estimaciones de cultivo Higuerilla Vs Palma

La Higuerilla y la Palma africana son especies que requieren de un estudio agrícola para conocer su origen y accesibilidad como materias primas que puede ser una ventaja o desventaja, teniendo en cuenta que este tipo de comparaciones resultan ser un factor trascendente en la toma de decisiones para invertir o no, en un gran proyecto como lo son las plantas de producción de biocombustibles.

Los principales parámetros de estudio que se consideraron en este trabajo para comparar a las especies Higuierilla vs. Palma se observan en la tabla 1.3

Tabla 1.3 – Estudio comparativo de las especies Higuierilla vs. Palma

PARÁMETRO	HIGUERILLA	PALMA
FAMILIA	Euphorbiaceae	Arecaceae
GÉNERO	Ricinos	Elaeis
ESPECIE	Communis	Guineensis
ORIGEN	Norte de África, Egipto.	África Central y oriental; Bosques pluviales de Guinea; Golfo de Guinea
NOMBRE COMÚN EN DISTINTOS PAÍSES	Catapucea, Higuera del diablo.	Palmera del aceite, Palma africana de aceite, Palmera de Guinea, Palmera aabora,
DETALLE GENERAL	El ricino es un arbusto de tallo grueso y leñoso, hueco por dentro que, lo mismo que los rabillos y nervios de las hojas, puede tomar un color púrpura oscuro, y suele estar cubierto de un polvillo blanco, semejante a la cera.	Es una palmera monoica con tronco solitario de 10-20 m de altura y 30-60cm de diámetro. Las hojas son pinadas de 4-5m de longitud, con 100-150 pares de foliolos de 50-100cm de longitud con el nervio central marcado. Son de color verde en ambas caras.
FLORES	Las flores son racimos de color blanco. Las flores son de dos tipos: masculinas y femeninas, pero ambas sobre el mismo pie, las femeninas en la parte superior y las masculinas por debajo de éstas. Florece casi todo el año	Las flores son masculinas y femeninas, y de ellas nacen los frutos.
FRUTO	El fruto es globuloso, cubierto por abundantes púas, que le dan un aspecto erizado; tiene tres cavidades, cada una con una semilla grande y jaspeada, de superficie lisa y brillante, y que contiene una toxina llamada ricina.	Los frutos son esféricos, ovoides o alargados, muy abundantes, que conforman racimos compactos de entre 10 y 40 kg de peso. Son de color rojizo.
SEMILLAS	Ovaladas y/o aplanadas. Las semillas son muy tóxicas, por la presencia de una albúmina llamada <i>ricina</i> , ya que basta la ingestión de unas pocas para producir la muerte.	En su interior guardan una única semilla, la almendra o palmiste, que protegen con el cuesco, un endocarpio leñoso rodeado, a su vez, por una pulpa carnosa.

PERÍODO VEGETATIVO	180 días promedio.	Planta perenne, su ciclo productivo es de 25-30 años
ÉPOCAS DE SIEMBRA O PLANTACIÓN	El cultivo puede sembrarse en época de lluvias.	Se sugiere sembrar en el inicio de la época lluviosa.
ALTITUD	0-1000 MSNM	800-2000 MSNM
PRINCIPALES PLAGAS Y ENFERMEDADES	Jogoto, gusano alambre, gusano soldado, cigarrita, chinche hediondo, marchitez, moho ceniciento, manchas de las hojas.	Pudrición de la flecha, pudrición del tronco, arco defoliado, pudrición de racimos

Tabla 1.4 – Variedades de cultivo y beneficios en rendimiento y empleos

Cultivo	Rendimiento (l/ha/año)	Rendimiento (gal/ha/año)	Empleos Agric+ind/ha/año
Palma	5.550	1.466	0,27
Cocotero	4.200	1.110	0,52
Higuerilla	2.600	687	0,64
Aguacate	2.460	650	0,51
Jatropha	1.559	412	0,3
Colza	1.100	291	0,4
Maní	990	262	0,4
Soya	840	222	0,37
Girasol	890	235	0,4

Fuente: Ministerio de Agricultura

1.3 Metanol

El metanol es uno de los disolventes más universales y encuentra aplicación, tanto en el campo industrial como en diversos productos de uso doméstico. Dentro de los productos que lo pueden contener se encuentra el denominado “alcohol de quemar” constituido por alcoholes metílico y etílico, solvente en barnices, tintura de zapatos, limpiavidrios, líquido anticongelante, solvente para lacas etc. Además, los combustibles sólidos envasados también contienen metanol. Las principales propiedades del metanol se pueden observar en la Tabla (1.3)

Las aplicaciones primarias del metanol son la producción de productos químicos y de aquellos que se utilizan como combustible. En la actualidad se está utilizando cada vez más en el tratamiento de aguas residuales y en la producción de

biodiesel. El resto de la demanda del metanol está en el sector del combustible, principalmente en la producción de MTBE, que se mezcla con gasolina para reducir la cantidad de emisiones nocivas de los vehículos de motor. El metanol también se está utilizando en menor escala como combustible y es combustible para las celdas de combustible.

Nota: El metanol es una sustancia Química Controlada por La DNE (Dirección Nacional De Estupefacientes)

Tabla 1.5 – Propiedades del Metanol [6]

<i>Estado de agregación</i>	Líquido
<i>Apariencia</i>	Incoloro
<i>Densidad</i>	791,8 kg/m ³ ; 0.7918 g/cm ³
<i>Masa molecular</i>	32.04 gr / mol
<i>Punto de fusión</i>	(-97.16 °C)
<i>Punto de ebullición</i>	(64,7 °C)
<i>Viscosidad</i>	0.0006 Pa·s a 20 °C.
<i>Punto de inflamación</i>	11 °C
<i>Densidad relativa (con 20°C)</i>	0.792
<i>Hidrosolubilidad</i>	Completa
<i>Soluble en</i>	Etanol, éter, acetona, cloroformo
<i>Densidad de vapor relativa</i>	1.1

Las propiedades Termodinámicas como el valor del Cp y el Calor Latentes se encuentran en el **ANEXO D**

1.3.1 Metanol ventajas y desventajas

Ventajas

- Para una misma conversión (Las mismas condiciones de Operación) el tiempo de reacción se acerca a la mitad del etanol.

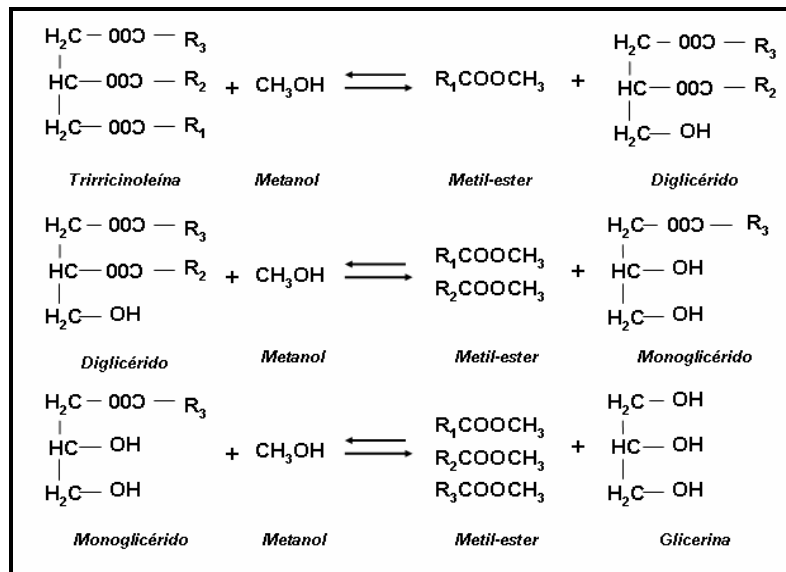
- En la misma producción de Biodiesel el consumo de vapor usando metanol esta cerca al 20% del consumo utilizando etanol y el consumo de electricidad es menos de la mitad.
- Los equipos para una planta de producción con metanol es cerca de $\frac{1}{4}$ del volumen de los equipos utilizando etanol para la misma cantidad.

Desventajas

- Aunque puede producirse a partir de Productos Agrícolas (Biomasa) es tradicionalmente un producto fósil.
- Su manejo por cuestiones de seguridad, dado su alto nivel de toxicidad.
- Mayor riesgo de incendio (llama invisible). [8]

1.4 TRANSESTERIFICACIÓN

La llamada transesterificación o alcoholisis consiste en la reacción de un Lípido con un alcohol para producir un éster y un subproducto, el glicerol. El proceso Global se desarrolla a través de tres reacciones reversibles y consecutivas en las que los productos intermedios formados son los diglicéridos y monoglicéridos (Reacción 1.1) Estequiometricamente se requieren 3 moles de alcohol por cada mol de Triglicérido. En la práctica se debe utilizar un exceso de alcohol para aumentar la formación de esteres y facilitar la separación de la glicerina. A nivel industrial el catalizador más utilizado es una base (KOH, NaOH, NaOCH). Comercialmente se utiliza más el metanol ya que es completamente anhidro y tiene una cadena más corta, mayor polaridad, lo que facilita la separación entre los esteres y la glicerina, sin embargo el etanol es atractivo como propuesta ambiental ya que puede producirse a partir de recursos renovables, lo que significa menos preocupaciones de toxicidad. [9]



Las cadenas carbonadas corresponden al radical del ácido ricinoleico. $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3= \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}$ (C18:1)

Figura 1.1 – Reacción de transesterificación por etapas

1.4.1 Catálisis Básica

La más utilizada comercialmente por la posibilidad que ofrece de trabajo en condiciones moderadas de presión y temperatura.

- Los catalizadores más usados son el NaOH, y el KOH, sin embargo, requiere para una alta conversión que tanto el aceite como el alcohol deben ser anhidros para evitar la formación de jabones. Igualmente, el aceite utilizado como materia prima debe tener una baja proporción de ácidos grasos libres para evitar que se neutralicen con el catalizador y se formen también jabones.
- Debido a la poca solubilidad del aceite en el alcohol se requiere de agitación para acelerar el proceso de reacción.

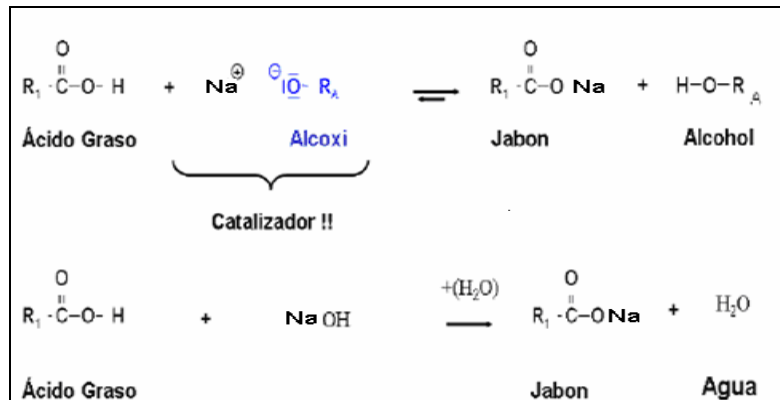


Figura 1.2 – Reacción de Neutralización y Saponificación

1.4.2 Catálisis ácida

Se utiliza para tratar previamente al aceite vegetal, mediante la esterificación de los ácidos grasos libres con metanol. Hace factible el procesamiento de la materia prima con altos niveles de ácidos grasos (grasas y aceite de frituras, aceites usados). Los tiempos de reacción son mucho más lentos en comparación con la catálisis básica. Es usado como proceso de pretratamiento, esterificación antes de realizar la obtención de biodiesel por catálisis básica. Requiere catalizador ácido (H_2SO_4)

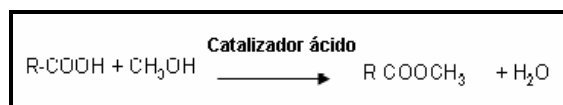


Figura 1.3 – Reacción de esterificación

1.4.3 Catálisis con Lipasas

Esta reacción no es afectada por la presencia de agua en las materias primas y por contenidos de ácidos grasos libres. Los tiempos de reacción son elevados, por lo que los procesos de obtención de Biodiesel no pueden ser continuos. Se utilizan solventes orgánicos como medio de reacción, que mejoran la reactividad de las lipasas, lo que evita su inactividad y brinda la posibilidad de reutilización. El alcohol se adiciona por etapas, para evitar la inhibición.

1.4.4 Alcoholes supercríticos

Este proceso tiene bajos tiempos de reacción, se pueden procesar materias primas con altos contenidos de AGL, agua y no es necesaria la utilización de un catalizador. Los costos de este proceso son altos debido a las condiciones de trabajo de la reacción altas temperaturas y presiones.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 INTRODUCCIÓN

En el desarrollo de la producción de biodiesel se realiza la remoción de los ácidos Grasos Libres (AGL) y se adecua la materia prima para el proceso de transesterificación, en este trabajo el diseño experimental que se evaluó tiene en cuenta el estudio de las variables de mayor incidencia como lo son la relación de Metanol/Aceite, la temperatura de operación, y la concentración del catalizador con respecto al aceite, aunque existen otras variables como la velocidad de agitación, el tiempo de reacción y la naturaleza de los reactivos. Al final del proceso se caracterizó fisicoquímica y reológicamente el Biodiesel.

2.1.1 REACTIVOS

Las especies químicas utilizadas en el proceso experimental fueron:

- Aceite De Higuera (ADH)
- Metanol (99,9%)
- Hidróxido de Sodio (97%)
- Etanol (99,9%)
- Fenolftaleína

El Aceite de Higuera fue suministrado por la Industria Química Laboratorios León S.A. en la ciudad de Bucaramanga.

2.2 METODOLOGÍA

• Fases del procedimiento

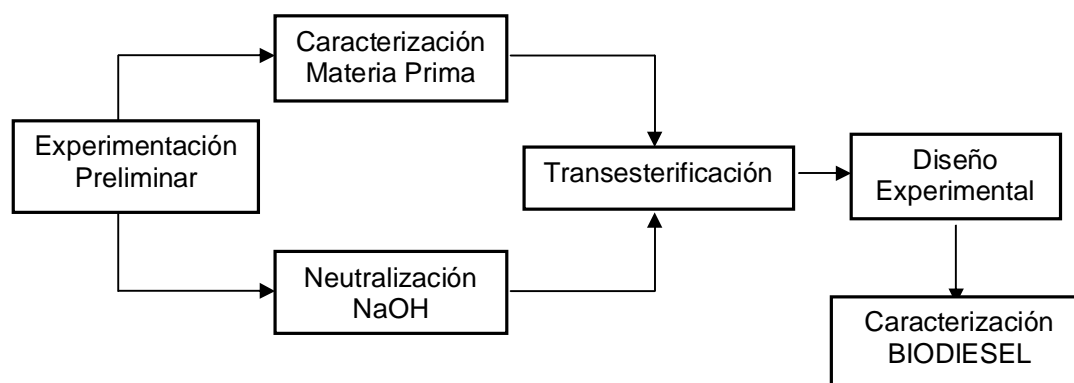


Figura 2.1 Diagrama de las Etapas del procedimiento experimental.

2.2.1 Experimentación preliminar

Se establecieron unas condiciones determinadas para comprobar el tiempo de reacción y el desarrollo correcto de la transesterificación; las condiciones seleccionadas fueron: 0,8% de catalizador, temperatura 50°C y relación Metanol/Aceite 12:1. La remoción de los AGL del aceite se lleva a cabo utilizando soluciones de NaOH, si el porcentaje de acidez es mayor o igual a 3. El montaje para determinar la acidez del aceite se muestra en la **Figura 2.2**



Figura 2.2. Determinación de la acidez

2.2.1.1 Caracterización de la materia Prima

Se ha encontrado que las materias primas deben ser anhidras (contenido de agua < 0.6% v/v) para producir un buen rendimiento en mezcla de metil-esteres evitando la desactivación del catalizador y la producción de Jabón. Se caracterizó el Aceite de Higuierilla con la ayuda de sus proveedores (**Anexo E**).

2.2.1.2 Neutralización con Alkali diluido

Los ácidos grasos libres (AGL) son ácidos que no se encuentran ligados a las moléculas de glicerol, estos ácidos son removidos utilizando NaOH produciéndose una reacción que conduce a la formación de jabón. Este procedimiento se realiza antes de la reacción de transesterificación con una solución diluida con valores entre 1N y 2N, para reportar el porcentaje de acidez. Finalmente la mezcla se lleva a un embudo de decantación para su separación (El aceite permanece en la parte superior y el Jabón en el fondo).

La cantidad de soda que se adiciona está relacionada con la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el ADH en una relación estequiometrica 1,5:1 (1.5 moles de NaOH por cada mol de ADH). El porcentaje de acidez se determina según la Norma Técnica Colombiana NTC 218 (2ª Actualización)*

• Norma Técnica Colombiana 218 (2ªactualización) (ANEXO B)

$$\%A = \frac{C_{NaOH} * V_{NaOH} * 295}{10 * m} \quad \text{Ecuación 2.1 - Porcentaje de acidez NTC 218}$$

% A - Porcentaje De Acidez

C_{NaOH} - Concentración de la soda cáustica [0.1N]

V_{NaOH} - Volumen de solución de Hidróxido de sodio (ml)

m - masa de la muestra (g)

2.2.2 Transesterificación con metanol

El procedimiento llevado a cabo fue el siguiente:

1. En un balón de 3 salidas, 20 g de ADH se calientan hasta alcanzar la temperatura de operación, utilizando un baño termostatado y manteniendo una agitación suave.
2. Paralelamente al paso anterior, ocurría la preparación del metóxido de sodio con una relación de metanol/aceite (RMA) 9:1 ó 12:1 y un porcentaje de 0.8% y 1.6% en peso según los niveles tomados para el experimento.
3. El metóxido fue vertido dentro del balón e iniciada una agitación vigorosa por un tiempo de 2 horas.
4. Al terminar el proceso, la mezcla se dejó enfriar bajo agitación lenta y luego se transfirió a un embudo de decantación, en donde se dejó reposar por 3 horas, después de este tiempo se observaron claramente las fases de metil ester (Tope), Glicerina y Metanol (Fondo). Este proceso finaliza con la separación de las fases y el pesado de las mismas.

2.2.3 Diseño experimental

De acuerdo con un diseño factorial 2^3 , con dos réplicas por cada análisis se realizaron un total de 24 experimentos; para este estudio se encontraron los valores adecuados de temperatura, concentración de NaOH y relación metanol/aceite para proceder con el experimento según los datos registrados en la revisión bibliográfica. Para cada variable se tomaron dos niveles como se muestra en la tabla 2.1

Tabla 2.1- Variables y sus Niveles

Parámetro	Nivel	
	Inferior (-)	Superior (+)
Temperatura	50	70
% NaOH	0.8%	1.6%
Metanol/Aceite	9:1	12:1

El tiempo de reacción fue de 2 horas según la revisión bibliográfica y lo observado durante el procedimiento. Los datos detallados para cada uno de los experimentos se registran en el **(Anexo E)**

2.2.3.1 Diagrama de flujo del diseño experimental completo

La remoción de los AGL no fue necesaria debido al poco porcentaje de acidez presente en el ADH < 3%. Tal como se muestra en la figura, se procedió a la siguiente etapa, la transesterificación.

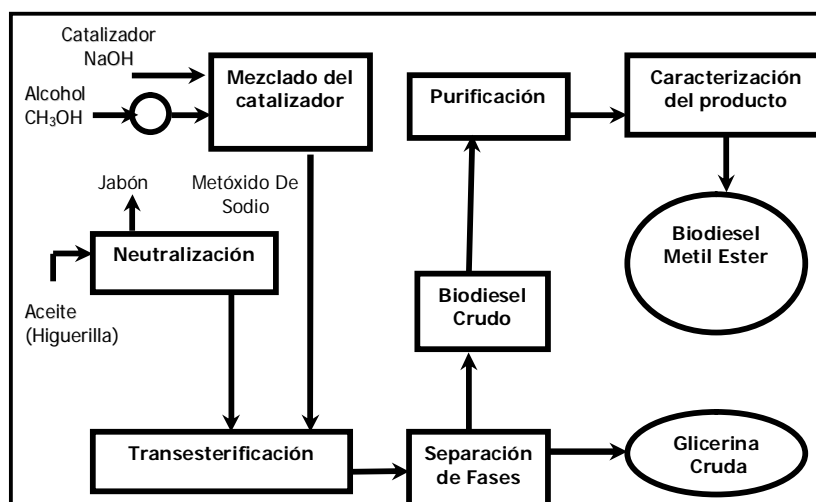


Figura 2.3 – Diagrama de bloques

20 g de aceite aproximadamente (0.0216 moles con lo correspondiente a un PM de 923 g/mol). Se vierten en un balón de 500 ml donde se lleva a cabo la reacción. El montaje consta de un baño termostataado, termómetro, un agitador mecánico y

un condensador de reflujo (**Figura 2.5**). El aceite fue calentado hasta la temperatura de operación del proceso, el catalizador (NaOH) se disuelve simultáneamente en el metanol. Después de la disolución total del catalizador, la mezcla metanol/catalizador (metóxido) se adiciona a la celda de reacción, manteniéndose durante dos horas a la temperatura de operación y agitación vigorosa (400 rpm).

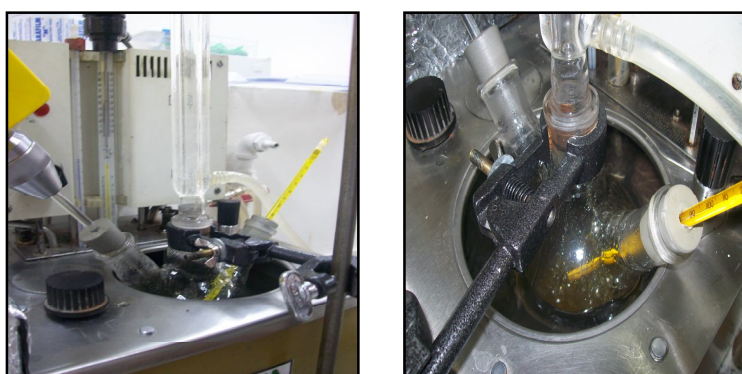


Figura 2.4 y 2.5 – Montaje de transesterificación

Se llevaron a cabo las reacciones, haciendo variar cada uno de los parámetros establecidos anteriormente en la tabla 2.1 en el (**ANEXO E**) se presentan las condiciones del proceso con más detalle (masa de aceite, masa de catalizador, temperatura, volumen de metanol y las variables de respuesta). Al finalizar la reacción, la mezcla se transfiere a un embudo de decantación, donde las fases de metil ester, metanol y glicerina se decantan durante 3 horas. La fase rica en metil esteres (Amarillo claro) y Metanol y glicerina (Amarillo oscuro). Se observan claramente delimitadas transcurridos 30 minutos. (**Figura 2.5**) y (**Figura 2.6**)



Figura 2.6 – Decantación T= 50°C



Figura 2.7 - Decantación T= 70°C

2.2.4 Purificación del Biodiesel

El lavado del biodiesel tiene como objetivo neutralizar este producto, retirando restos de catalizador, glicerina y alcohol. El Biodiesel fue purificado mediante el lavado con pequeñas fracciones de agua desacidificada. Después del lavado y neutralización del Biodiesel, este producto fue secado al vacío en presencia de deshumidificante. Es necesaria la purificación del biodiesel para cumplir con las Normas internacionales, en términos de residuos de materia prima, y de glicerina, como en términos de humedad y acidez. Después de la filtración a vacío, se determina la humedad.

- **Secuencia del lavado**

Se adicionó un 5% de agua acidificada (ácido sulfúrico 0,9803 N y porcentaje en masa de biodiesel a lavar). con el objetivo de neutralizar la solución que ya estaba básica por tener NaOH como catalizador. La solución fue agitada vigorosamente con un bastón de vidrio por un minuto, para llevarla después a un embudo de decantación para separar el biodiesel del agua y el alcohol. Como la fase acuosa queda en el fondo del embudo se toma y se mide el PH el cual debe estar neutro, en caso contrario se debe realizar el proceso de lavado nuevamente hasta que se alcancen nuevamente los objetivos.



Figura 2.8 – Lavado del biodiesel

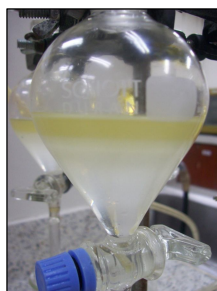


Figura 2.9 – Neutralización

2.2.5 Caracterización del biodiesel

La mezcla producida se somete a pruebas para determinar su calidad, según lo establecido por la norma técnica colombiana **NTC 5444**.

Los metil ésteres registrados se pueden determinar experimentalmente por espectrometría infrarroja. El espectro vibracional de una molécula es una propiedad física característica de ella que puede tomarse como una huella digital para comparar muestras desconocidas a partir de espectros de referencia conocidos.

Las muestras de Biodiesel fueron sometidas a las siguientes pruebas para su caracterización fisicoquímica y reológica. Las pruebas se muestran con mayor detalle en el **(ANEXO F)**

2.2.5.1 Determinación de la Densidad (15°C)

Se determinó la densidad por inmersión del densímetro en cada muestra de biodiesel, a temperatura constante, la densidad es medida directamente de la escala.



Figuro 2.10 - Determinación de la densidad por medio del densímetro

Determinar la densidad por el método del densímetro es fácil y rápido de realizar, puede ser medida a una temperatura de 15°C, realizando posteriormente la corrección por temperatura.

$$\rho_{15} = \rho_T + 0.723 * (T - 15) \quad \text{Ecuación 2.4 – Corrección de la densidad [10]}$$

ρ_{15} = densidad a 15 °C, en [Kg/m³]

ρ_T = densidad determinada a temperatura T, en [Kg/m³]

T – temperatura a la que fue efectuada la determinación de la densidad en [°C]

2.2.5.2 Viscosidad (40°C)

La determinación de la viscosidad se efectúa en un Reómetro Brookfield DV III⁺; la muestra introducida en el viscosímetro es calentada previamente a 40°C en un baño termostataado (**Figura 2.11**)



Figura 2.11 - Determinación de la viscosidad

2.2.5.3 Número de ácido

El número ácido es la acidez, ó el porcentaje de ácidos grasos libres presentes en una muestra. El proceso consiste en una neutralización con soda cáustica de los AGL existentes en una muestra disuelta en un solvente neutralizado.

2.2.5.4 Contenido de agua

La determinación de la humedad de todas las muestras se llevó a cabo de acuerdo a la norma ICONTEC NTC 287. Se pesan 10+/- 0.001g de muestra en una cápsula y se lleva a una placa de calentamiento, donde se incrementa la temperatura gradualmente hasta 103 °C bajo agitación constante. Posteriormente se lleva a un horno por 5 Horas, manteniendo esta temperatura, para después ser

enfriado en un desecador por 20 minutos. Por último, se pesa y la humedad se calcula de la siguiente forma:

$$H = \frac{W_c + W_m - W_{CMS}}{W_{KM}} \quad \text{Ecuación 2.5 – Contenido de agua}$$

W_c = peso de la cápsula (mg)

W_m = peso de la muestra (mg)

W_{CMS} = peso de la cápsula y la muestra seca (mg)

W_{KM} = peso de la muestra en (Kg)

2.2.5.5 Contenido de glicerina (libre/total)

El contenido de la glicerina libre se utiliza para determinar el contenido de glicerina en el combustible, incluyendo la glicerina libre y la porción de glicerina de aceite o de grasa sin reaccionar o que ha reaccionado parcialmente. Niveles bajos de glicerina total, aseguran una alta conversión del aceite o de la grasa hacia sus mono-álquil ésteres. Se realiza mediante cromatografía de gases Head Space-Cromatografía según EN 14103.

2.2.5.6 Contenido de éster

El contenido en éster determina la pureza del biodiesel y el rendimiento del proceso, esta cantidad se determina por cromatografía de gases y su valor es de 96.5% en masa según lo comprendido en EN 14103.

2.2.5.7 Contenido de Na + K

La cantidad de catalizador no removido puede afectar los inyectores, filtros y bomba de inyección, generar desgaste en los pistones y anillos, y depósitos en el motor. La determinación de estas sustancias se hace mediante espectroscopia de absorción atómica según lo establecido en ASTM D5863.

2.2.5.8 Espectrometría infrarroja

El espectro vibracional de una molécula es una propiedad física y es característico de la molécula. El espectro infrarrojo puede ser usado como una huella digital, para la identificación por comparación del espectro de una muestra “Desconocida” con espectros de referencia conocidos. Las muestras de metil-esteres obtenidas en el diseño experimental fueron evaluadas en un espectrómetro infrarrojo marca shimadzu.



Figura 2.12 – Espectrofotometría Infrarroja

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Experimentación preliminar

Se fijaron los valores de T, Concentración de catalizador y RMA para determinar el tiempo de reacción. Para valores de RMA menores a 9:1 se promueve la formación de geles y la solidificación de la glicerina.



Figura 3.1 – Montaje preliminar.
Catalizador 0,8%, T= 50°C yRMA 12:1

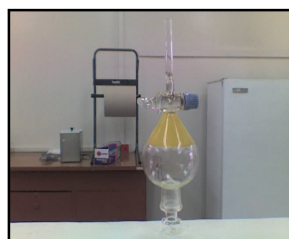


Figura 3.2 – Producto para RMA
<9:1

3.1.1 Caracterización de la materia prima

Las materias primas deben ser anhidras, Se escogieron los reactivos Metanol, Aceite de Higuera y NaOH (contenido de agua < 0.6% v/v)* para producir un buen rendimiento en mezcla de metil-esteres evitando la desactivación del catalizador y la producción de Jabón. Se caracterizó el Aceite de Higuera con la ayuda de sus proveedores (**Anexo E**).

3.1.2 Neutralización con NaOH

La neutralización con álcali diluido no fue necesaria puesto que la acidez está por debajo del valor establecido en la NTC 218. Los parámetros establecen un valor menor al 3% en AGL para obtener altos rendimientos. Experimentalmente se encontró que la acidez del aceite a través del tiempo se mantuvo por debajo de este valor.

Tabla 3.1 – Variación de la acidez con respecto al tiempo

%AGL	Tiempo (Días)
1,15	1
1,77	10
1,98	13
2,26	21

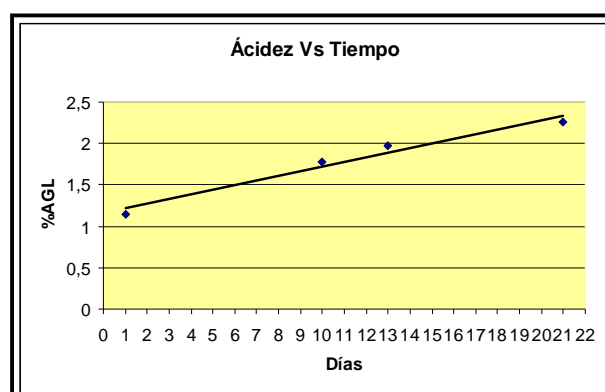


Figura 3.3 – Variación de la acidez con el tiempo

3.2 Transesterificación con Metanol

Durante el proceso de transesterificación la cantidad de metanol que se condensó fue significativa únicamente para los experimentos realizados a 70°C. El exceso de metanol contribuye a una mejor separación de las fases, como se muestra en las figuras 3.11 y 3.13. Los experimentos se efectuaron con 20 g de aceite y se hizo variar las cantidades de Metanol y catalizador como se mencionó anteriormente manteniendo la velocidad de agitación constante 400 rpm. Los rendimientos de las 8 combinaciones efectuadas se ilustran a continuación en la **Figura 3.4**

Tal como se muestra en la Figura es claro que el mayor rendimiento en Metil esteres se obtiene a las condiciones de Temperatura = 70°C, RMA = 12:1 y Concentración de catalizador = 0.8%. Los rendimientos correspondientes a esta reacción se encuentran en la **Figura 3.4**

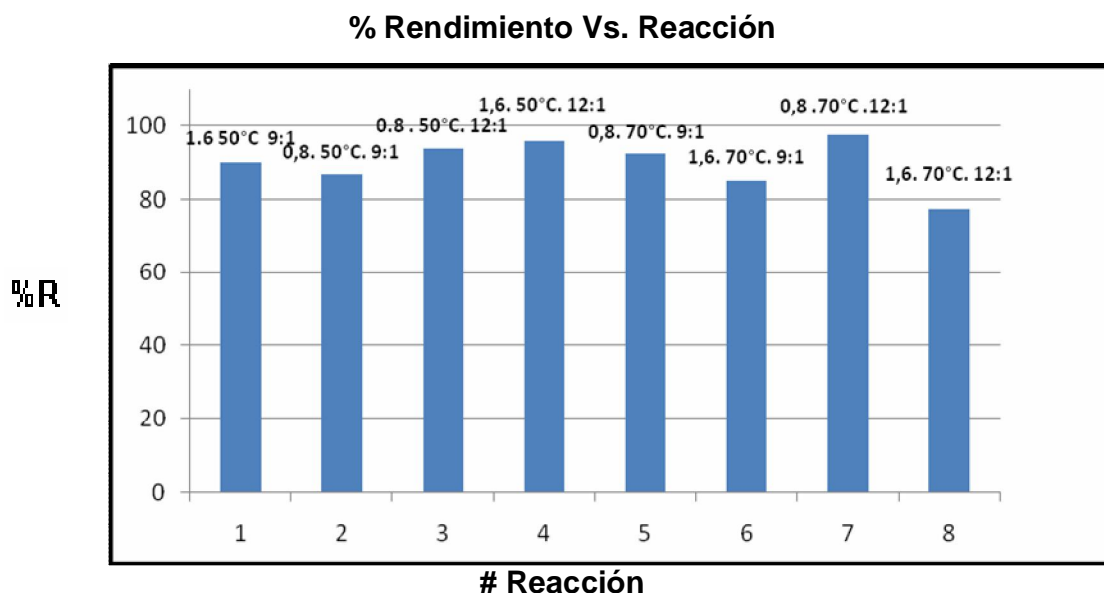


Figura 3.4 – Rendimiento de las reacciones

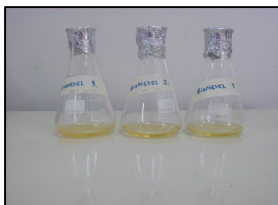


Figura 3.5 – RXN 1
T=50; RMA 9:1
0.8% NaOH

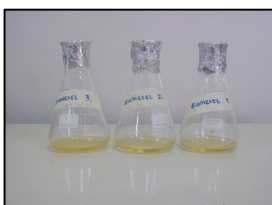


Figura 3.6 RXN 2
T=50; RMA 12:1
1.6% NaOH



Figura 3.7- RXN 1
T=50; RMA 9:1;
0,8%NaOH



Figura 3.8 – RXN 2
T=50; RMA 12:1
1.6% NaOH



Figura 3.9 RXN 3
T=50; RMA 9:1
1.6% NaOH



Figura 3.10- RXN 4
T=50; RMA 12:1;
0,8%NaOH



Figura 3.11 – RXN 5
T=70; RMA 9:1
1.6% NaOH

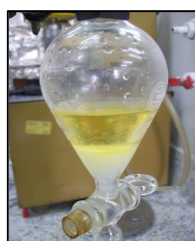


Figura 3.12 –RXN 6
T=70; RMA 12:1
1.6% NaOH



Figura 3.13-RXN 7
T=70, RMA 12:1
0,8%NaOH



Figura 3.14- RXN 8
RMA 9:1, T=70
0,8% NaOH

3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Los resultados en cuanto al efecto de la Temperatura, Catalizador y RMA sobre la variable de respuesta %GVA se muestran a continuación, numérica y gráficamente.

Tabla 3.2 – Resultados de Porcentajes de glicerina

		T = 50		T = 70	
% NaOH*		R M/A		R M/A	
		9:1	12:1	9:1	12:1
0,80%		8,795	8,646	8,7075	9,6065
		8,5265	9,3735	9,4765	9,1315
		8,261	8,947	8,947	9,064
1,60%		7,998	9,7735	7,977	7,4545
		8,8385	9,174	8,674	7,2325
		9,685	8,947	8,136	8,5315

*El porcentaje en peso del catalizador esta dado con respecto al aceite

Se encontró una ecuación que describe el comportamiento de %GVA con respecto a las interacciones de cada una de las variables.

Coef. de regresión para %GVA

 Constante = -6,85596
 A:catalizador = 6,30823
 B:temperatura = 0,235194
 C:RMA = 1,045
 AB = -0,0880573
 AC = -0,152396
 BC = -0,0138236

El StatAdvisor

 Esta ventana muestra la ecuación de la regresión que se ajustado a los datos. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\%GVA = -6,85596 + 6,30823*\text{catalizador} + 0,235194*\text{temperatura} + 1,045*\text{RMA} - 0,0880573*\text{catalizador}*\text{temperatura} - 0,152396*\text{catalizador}*\text{RMA} - 0,0138236*\text{temperatura}*\text{RMA}$$

Mediante Un análisis gráfico multivariable, se encontró el menor valor de %GVA con el máximo rendimiento en metil esterres, para cumplir con las especificaciones de la NTC 5444.

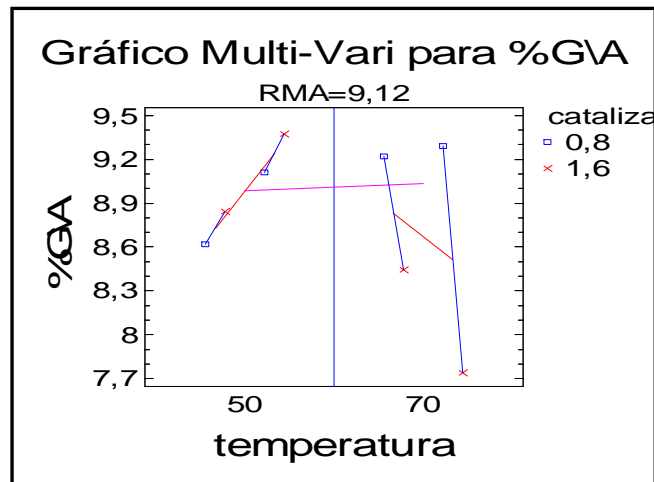


Figura 3.15 – Efectos sobre el porcentaje de Glicerina

Este gráfico halla los valores promedio de glicerina que existen entre los 24 experimentos y se escoge el menor entre ellos. Este caso es **0.8% NaOH, RMA=9:1 Y T=50°C**

3.4 Caracterización del Biodiesel

PROPIEDADES	UNIDADES	NTC 5444	B 100 (Higuerilla)	B5 ^{*3}	B15 ^{**}
Densidad a 15°C	g/mL	0,86 - 0,90	0.929	0.868	0.871
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	1,9-6,0	11.37	4.79	5.02
Número de ácido	mgKOH/g	máx 0,5	0.336	<0.1	<0.1
Contenido de agua	mg/Kg	500 máx	190	<190	<190
Contenido de Na + K	mg/Kg	máx 5	4.5	4.5	4.5
Índice de Refracción	N/A	1.47	1.460	-----	-----

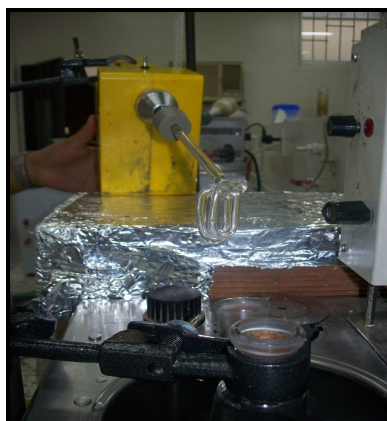
^{*}, ^{**}, EL BIODIESEL DE ACEITE DE HIGUERILLA COMO COMBUSTIBLE ALTERNATIVO PARA MOTORES DIESEL, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. pbenjume@unalmed.edu.co

4. CONCLUSIONES

- El efecto del catalizador es el más significativo sobre la producción del biodiesel a partir de aceite de higuera, seguido por la temperatura y el exceso de alcohol, respectivamente. El menor valor de concentración del catalizador promueve un mayor rendimiento de Metil-éster.
- El porcentaje de AGL presentes en el aceite de higuera no hace necesaria la remoción de los ácidos grasos libres para cumplir con las especificaciones internacionales. El biodiesel de higuera registra una mayor viscosidad que el especificado para el aceite de palma, causando problemas de depósitos en los inyectores y mayor porcentaje de glicerina libre o total, con respuestas satisfactorias en las demás especificaciones para mezclas con diesel corriente.
- La menor cantidad de glicerina con respecto a la cantidad de aceite consumido se encuentra con las variables de operación $T=50$; $\%NaOH=0,8$ $RMA=9:1$ para un rendimiento de la reacción igual a 88,46% en Metil ésteres.
- Las estimaciones proyectan que los cultivos de ambas especies, palma e higuera, son alternativas viables para la producción de Biodiesel en el territorio colombiano, pero la higuera, debido al número de empleos teóricos que otorga el manejo de su cultivo, tiene mejores proyecciones sociales y de siembra.

5. RECOMENDACIONES

- Para facilitar la separación completa de las fases, lavar con agua el Biodiesel en una proporción tal que la cantidad de agua agregada sea igual a la cantidad de Biodiesel a lavar.
- No utilizar valores de RMA menores a 9:1 debido a que se promueve la formación de geles.
- En el montaje de transesterificación utilizar un agitador escualizable de acero inoxidable, es de más fácil acceso uno de vidrio pero su estructura es demasiado frágil para soportar las revoluciones de agitación óptima. A continuación se ilustra en la figura.



6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Proexport Colombia

<http://www.proexport.com.co/VBeContent/NewsDetail.asp?ID=8407&IDComp any=16>

[2] www.politecnicovirtual.edu.co

[3] Ministerio De Agricultura Y Desarrollo Rural www.minagricultura.gov.co

“Los Biocombustibles En Colombia”

[4] Ministerio De Minas Y Energía www.minminas.gov.co

“La Importancia De Los Biocombustibles En Colombia”

[5] Higueroil y Proquimcol

http://www.proquimcol.com/aceite_ricino.htm

[6] http://www.methanex.com/products/documents/TISH_spanish.pdf

[7] Jornada En Energía y Desarrollo Sostenible Oportunidades energéticas en el contexto colombiano (Cámara de Comercio – Bucaramanga)

<http://www.aciem.org/bancoconocimiento/c/conclusionesunab/Conclusiones%20Jornada%20en%20Energ%EDa.doc>

[8] Producción y Purificación de Aceites Vegetales y cinética de la reacción de transesterificación (**Trabajo De Grado convenio UNICAMP - UIS**)

[9] FANGRUI, Ma Y MILFORD A, Hanna. „Biodiesel production: a review“. Bioresource technology 70 (1999) 1 -15

[10] Guerreiro, F., Pedro Miguel. Pedro Miguel. produção de biodiesel. Relatório de estágio submetido ao departamento de engenharia química para obtenção do grau de licenciatura em engenharia Química do instituto Superior Técnico Lisboa, outubro de 2003.

7. ANEXOS

ANEXO A LEYES PARA BIOCOMBUSTIBLES EN COLOMBIA

• Legislación Del Biodiesel

La Ley 939 de 2004 por medio de la cual se estimula la producción y comercialización de biocombustibles de origen vegetal o animal para uso en motores diesel y se dictan otras disposiciones.

El biocombustible de origen vegetal o animal para uso en motores diesel de producción Nacional con destino a la mezcla con ACPM estará exento del impuesto a las ventas y el impuesto global.

Resolución 1289 de 2005 (7 de septiembre): Establece los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel, impone la fecha del 1 de enero de 2008, como inicio de mezcla del 5% de biodiesel con el ACPM.

Decreto 383 de 2007 (12 de febrero): Modifica el Decreto 2685 de 1999, Zonas Francas – reglamenta el establecimiento de Zonas Francas Especiales, para proyectos de alto impacto económico y social

• Normatividad

- [Decreto 2629](#) Por medio del cual se dictan disposiciones para promover el uso de biocombustibles en el país, así como medidas aplicables a los vehículos y demás artefactos a motor que utilicen combustibles para su funcionamiento.
- [Norma técnica DE100-04](#) Sobre biodiesel para uso en motores diesel
- [Norma técnica DE079-06](#) Sobre petróleo y sus derivados. Combustible para motores diesel.

- Norma NTC 5444: Biodiesel para uso en motores diesel. Especificaciones.

Esta norma establece las especificaciones para los alquil ésteres de ácidos grasos para uso como combustibles o como componente de mezclas con combustibles diesel, cuyas características están definidas en la NTC 1438. Incluye los requisitos generales y específicos para los procedimientos de elaboración y mezcla del Biodiesel con diesel, características y recomendaciones para su manejo y las referencias normativas correspondientes.

Nota: La norma NTC 5444 se puede adquirir en el Icontec y se encuentra disponible para consulta en el Centro de Documentación de Fedepalma

ANEXO B

REQUISITOS DE CALIDAD DEL BIOCOMBUSTIBLE PARA MEZCLAR CON LOS COMBUSTIBLES DIESEL

PROPIEDADES	UNIDADES	NTC 5444	BIODIESEL (Palma)
Densidad a 15°C	g/mL	0,86 – 0,90	0,875
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	1,9-6,0	4,49
Número de ácido	mgKOH/g	máx 0,5	< 0,1
Contenido de agua	mg/Kg	500 máx	380
Contenido de metanol	%masa	<0,2	<0,2
Contenido de glicerina (libre/total)	%masa	0,02/0,25	<0,02/<0,25
Contenido de éster	%masa	96,5	98,50%
Contenido de Ca + Mg	mg/Kg	máx 5	1,89
Contenido de Na + K	mg/Kg	máx 5	4,25

ESPECIFICACIONES DE LA NORMA TÉCNICA COLOMBIANA 5444*

La norma técnica colombiana 5444 se encuentra completa en:

www.fedepalma.org/documen/2006/NormaDE_100_04_Biodiesel.pdf

• NTC 218 (2ª Actualización)

Acidez (AGL). Para la determinación de la acidez libre se emplea el siguiente Método. Se pesan 5.0g+/- 0.05g de aceite crudo por muestra en matraces de 250 ml. Se adicional 5 ml de alcohol (etanol) neutralizado a cada matraz y se calienta

hasta ebullición. Para la neutralización del alcohol se adicionan tres gotas de indicador de fenolftaleína 0.1N y gotas de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1N hasta observar un color rosa. Luego del calentamiento se somete la solución a agitación suave y se valora con NaOH 0.1N hasta observar un color rojo que permanezca por 30 segundos. La acidez se calcula según lo especificado en **2.1**

$$\% A = \frac{C_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * 295}{10 * m} \quad \text{Ecuación 2.1 - Porcentaje de acidez NTC 218}$$

% A - Porcentaje De Acidez

C_{NaOH} - Concentración de hidróxido de Potasio [0.1N]

V_{NaOH} - Volumen de solución de Hidróxido de Potasio (ml)

m - masa de la muestra (g)

$$\text{moles}_{\text{AGL}} = m * \frac{\% A}{100} * \frac{1}{PM_{\text{Ricinoleico}}} \quad \text{Ecuación 2.2 – Moles de AGL}$$

moles_{AGL} - moles de ácidos grasos libres

m - masa del aceite (g)

% A - Porcentaje de Acidez

PM_{Ricinoleico} - peso molecular del ácido ricinoleico (295g/mol)

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{\text{moles}_{\text{AGL}} * 1,5}{C_{\text{NaOH}}} * 1000 \quad \text{Ecuación 2.3 – Volumen de KOH a adicionar}$$

V_{NaOH} - Volumen de hidróxido de Potasio a adicionar

moles_{AGL} - moles de ácidos grasos libres

C_{NaOH} - Concentración de hidróxido de Potasio (molar)

ANEXO C
ACEITES VEGETALES

Producto / Product	2002	2003	2004	2005	2006p	Var. / Growth rate %
I. Producción / <i>Production</i>	120.722	125.620,0	132.221	140.985	149.984	0,0
Aceite de palma / <i>Palm oil</i>	25.407	28.257	30.985	33.846	37.151	9,8
Aceite de soya / <i>Soybean oil</i>	29.850	31.241	30.729	33.612	35.313	5,1
Aceite de colza / <i>Rapeseed oil</i>	13.343	12.698	15.088	16.294	18.423	13,1
Aceite de girasol / <i>Sunflower oil</i>	7.610	8.917	9.423	9.785	11.166	14,1
Sebo y grasas / <i>Tallow and greases</i>	8.062	8.018	8.230	8.386	8.451	0,8
Aceite de algodón / <i>Cotton oil</i>	4.221	3.987	4.367	4.978	4.898	-1,6
Aceite de maní / <i>Groundnut oil</i>	5.178	4.508	4.706	4.506	4.427	-1,8
Aceite de palmiste / <i>Palm kernel oil</i>	3.044	3.347	3.581	3.976	4.342	9,2
Aceite de coco / <i>Coconut oil</i>	3.098	3.270	3.040	3.237	3.101	-4,2
Aceite de oliva / <i>Olive oil</i>	2.773	2.904	3.110	2.965	2.775	-6,4
Aceite de maíz / <i>Corn oil</i>	2.016	2.017	2.025	2.133	2.264	6,1
Otros aceites y grasas <i>/ Other oils an fats</i>	16.120	16.456	16.937	17.267	17.673	2,4

RENDIMIENTO DE CULTIVOS Y PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

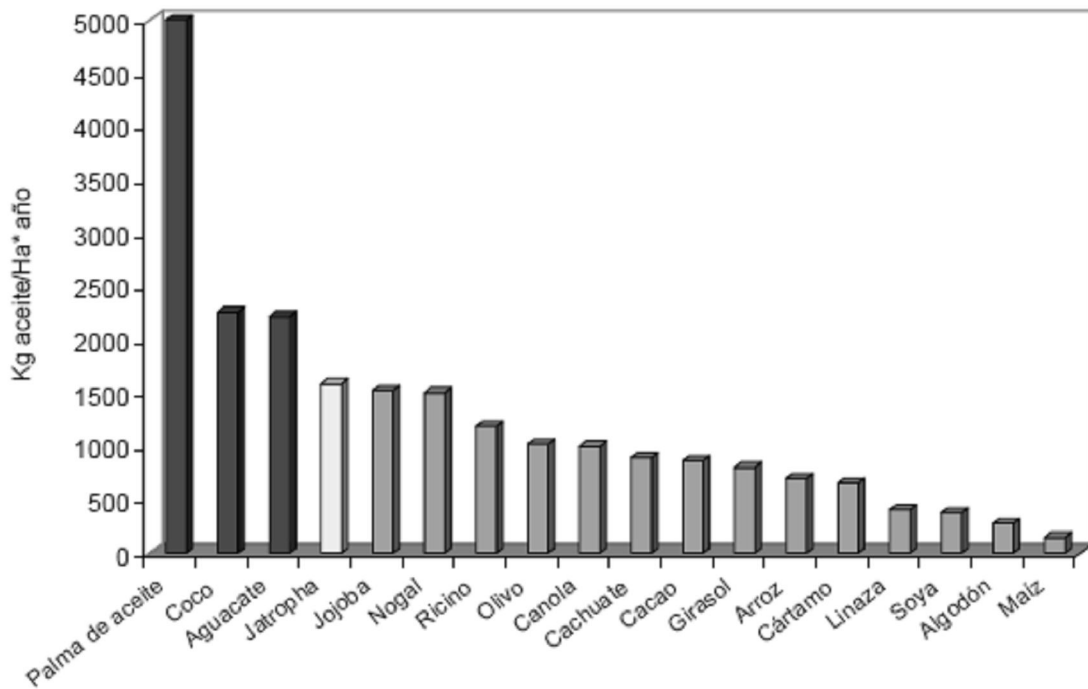


Figura G1 - Rendimiento de Cultivos

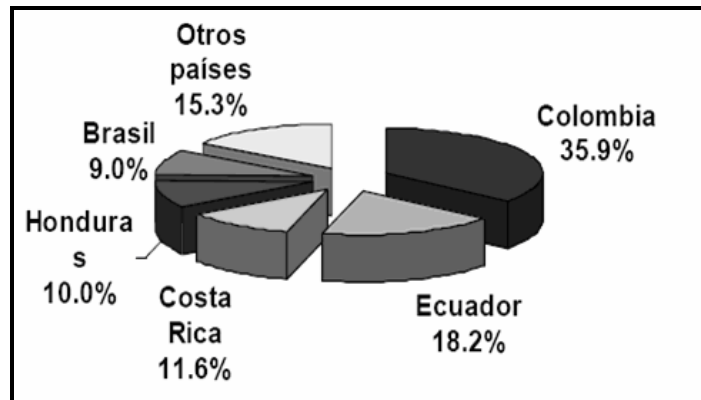


Figura G2 – Productores de Biodiesel en Suramérica

ANEXO D
CALOR ESPECÍFICO Y CALOR LATENTE DEL METANOL (T, P)

TEMPRATURA		CALOR DE VAPORIZACIÓN	
°F	°C	Btu/lb.	KJ/Kg.
32	0	516	1200,2
40	4,4	513,8	1195,1
50	10	511,1	1188,8
60	15,6	508,1	1181,8
70	21,1	504,9	1174,4
80	26,7	501,4	1166,3
90	32,2	497,8	1157,9
100	37,8	494,1	1149,3
110	43,3	490,1	1140
120	48,9	485,9	1130,2
130	54,4	481,5	1109,7
140	60	477,1	1098,8
150	65,6	472,4	1087,4
160	71,1	467,5	1075,5
170	76,7	462,4	1063,2
180	82,2	457,1	1050,2
190	87,8	451,5	1036,7
200	93,3	445,7	1023
210	98,9	439,8	1008,8
220	104,4	433,7	994,1
230	110	427,4	978,5
240	115,6	420,7	978,5
250	121,1	413,8	962,5
260	126,7	406,7	946
270	132,2	399,5	929,2
280	137,8	392,2	912,3
290	143,3	384,3	893,9
300	148,9	376	874,6
310	154,4	366,7	852,9
320	160	357,1	830,6
330	165,6	347,4	808,1
340	171,1	336,8	783,4

TEMP	CALOR ESPECÍFICO Cp	TEMP	CALOR ESPECÍFICO Cp	TEMP	CALOR ESPECÍFICO Cp
°C	KJ/Kg-K	°C	KJ/Kg-K	°C	KJ/Kg-K
-20	2,324	4	2,42	28	2,553
-19	2,328	5	2,425	29	2,56
-18	2,331	6	2,43	30	2,566
-17	2,334	7	2,434	31	2,573
-16	2,338	8	2,439	32	2,579
-15	2,341	9	2,445	33	2,586
-14	2,345	10	2,45	34	2,593
-13	2,348	11	2,455	35	2,599
-12	2,352	12	2,46	36	2,606
-11	2,356	13	2,466	37	2,613
-10	2,359	14	2,471	38	2,62
-9	2,363	15	2,476	39	2,627
-8	2,367	16	2,482	40	2,634
-7	2,371	17	2,488	41	2,641
-6	2,375	18	2,493	42	2,648
-5	2,379	19	2,499	43	2,656
-4	2,384	20	2,505	44	2,663
-3	2,388	21	2,511	45	2,67
-2	2,392	22	2,517	46	2,678
-1	2,397	23	2,523	47	2,685
0	2,401	24	2,529	48	2,693
1	2,406	25	2,535	49	2,7
2	2,41	26	2,541	50	2,708
3	2,415	27	2,547	51	2,716

ANEXO E
PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DEL ACEITE DE HIGUERILLA

ACEITE DE RICINO (CASTOR OIL)

DESCRIPCION

HIGUEROIL, a partir de los granos de la higuera (Ricinus communis L), obtiene el **ACEITE DE RICINO** o **CASTOR OIL**. En este proceso se genera como subproducto la torta o harina de higuera, versátil abono orgánico, que mejora la fertilidad del suelo sin causarle daños o desgastarlo.

Por ser un producto de origen vegetal, algunas de sus propiedades dependen del manejo que se le haga al grano de extracción, pero otras dependen de las condiciones del proceso en si y de la refinación, tales como temperatura, presión, vacío, concentración de reactivos y tiempos de proceso, pudiendo ser variadas a voluntad para obtener características finales específicas.

Características del aceite de higuera:

Característica	Rango
Índice de Yodo (Wijs):	81 a 91
Índice de Refracción a 25°C:	1,473 – 1,477
Valor Hidroxilo:	160 min.
Valor Saponificación:	176 – 187
Gravedad Especifica	0,945 – 0,965

Viscosidad / Temperatura	37,8°C	98,9°C
Cinemática en centiestokes	293,4	20,08
Saybolt	1368	97,7
Tensión Superficial / Temperatura (Dinas/cm)	20°C	80°C
	39	35,2

• Composición:

Ácidos saturados:	2,4
Acido dihidroxiestearico:	0,6
Acido oléico:	7,4

Acido ricinoleico:	87,0
Ácido linoleico:	3,1

• **Propiedades típicas:**

Aspecto:	Líquido viscoso y brillante
Valor ácido:	2 máx.
Color	2 a 4 gardner
Humedad	0,5 máx

La información técnica, se basa en nuestro conocimiento, sin embargo HIGUEROIL no asume responsabilidad alguna sobre los resultados obtenidos, ya que la aplicación del producto está fuera de nuestro control

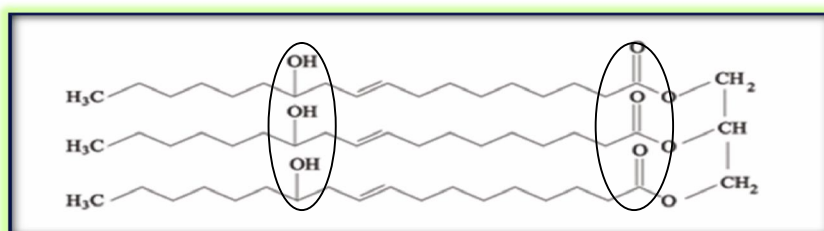
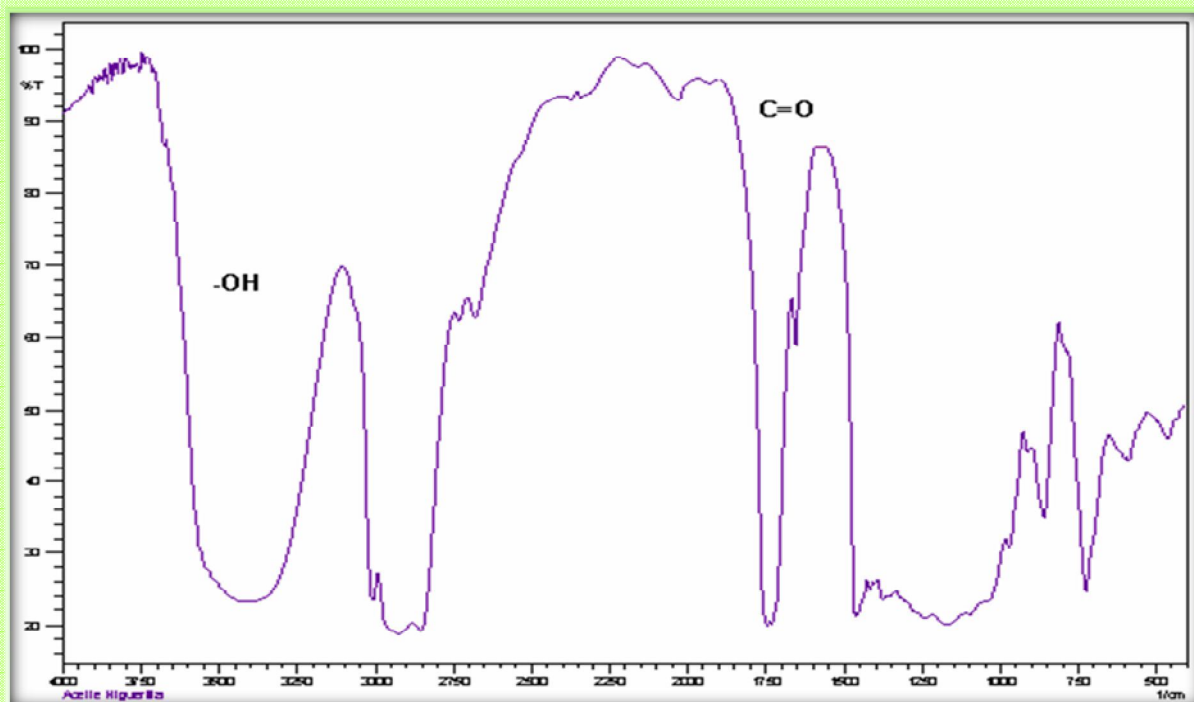


Figura E1 – ADH / TRIRRICINOLEINA

ANEXO F
DISEÑO DE EXPERIMENTOS

No expmto	T	NaOH (g) Catalizador	RMA	Metanol (ml)	ADH (g)	METIL ESTER (g)	GLICERINA(g)	Razón ME/ADH	Razón G/A
1	50	1,6	9	7,9	20	16,2771	1,5996	81,3855	7,998
2	50	0,8	9	7,9	20	17,7704	1,7595	88,852	8,7975
3	50	0,8	12	10,52	20	17,7718	1,7292	88,859	8,646
4	50	1,6	12	10,52	20	20,4845	1,9547	102,4225	9,7735
5	70	0,8	9	7,9	20	17,9017	1,7415	89,5085	8,7075
6	70	1,6	9	7,9	20	16,3971	1,5954	81,9855	7,977
7	70	0,8	12	10,52	20	20,5694	1,9213	102,847	9,6065
8	70	1,6	12	10,52	20	15,3196	1,4905	76,598	7,4525
9	50	1,6	9	7,9	20	18,0013	1,7677	90,0065	8,8385
10	50	0,8	9	7,9	20	17,3345	1,7053	86,6725	8,5265
No expmto	T	NaOH(g) Catalizador	RMA	Metanol (ml)	ADH (g)	METIL ESTER (g)	GLICERINA(g)	Razón ME/ADH	Razón G/A
11	50	1,6	12	10,52	20	18,9962	1,8348	94,981	9,174
12	50	0,8	12	10,52	20	19,268	1,8747	96,34	9,3735
13	70	0,8	9	7,9	20	19,4793	1,8953	97,3965	9,4765
14	70	1,6	9	7,9	20	17,8298	1,7348	89,149	8,674
15	70	1,6	12	10,52	20	14,2145	1,4465	71,0725	7,2325
16	70	0,8	12	10,52	20	19,3214	1,8263	96,607	9,1315
17	50	0,8	9	7,9	20	17,3345	1,7053	86,6725	8,5265
18	50	1,6	9	7,9	20	19,7526	1,937	98,763	9,685
19	50	0,8	12	10,52	20	19,1326	1,8616	95,663	9,308
No expmto	T	NaOH(g) Catalizador	RMA	Metanol (ml)	ADH (g)	METIL ESTER (g)	GLICERINA(g)	Razón ME/ADH	Razón G/A

20	50	1,6	12	10,52	20	18,9962	1,8348	94,981	9,174
21	70	0,8	9	7,9	20	19,4793	1,8953	97,3965	9,4765
22	70	1,6	9	7,9	20	17,8298	1,7348	89,149	8,674
23	70	0,8	12	10,52	20	19,3214	1,8263	96,607	9,1315
24	70	1,6	12	10,52	20	16,8418	1,7063	84,209	8,5315

ANEXO G
TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

G1. Determinación de Densidad por el método del Densímetro.

1. Transferir un poco de muestra a una probeta de 100 ml procurando no agitar la muestra. Se debe evitar la formación de burbujas de aire, y si hay formación removerlas.
2. colocar el cilindro con la muestra , en posición vertical, en un lugar sin corrientes de aire y donde la Temperatura no varíe más de 2°C durante el ensayo
3. Agitar la muestra con un termómetro, para homogeneizar la mezcla. Registrar la temperatura hasta los 0.1°C. Remover el termómetro
4. Introducir el densímetro sin tocar las paredes de la probeta. Dejar que el densímetro llegue al equilibrio. Sumergir el densímetro 1 o 2 mm y dejar alcanzar el equilibrio.
5. Proporcionar una pequeña rotación al hidrómetro (Este no debe tocar las paredes de la probeta), leer y registrar el valor medido en la escala del densímetro.
6. Agitar nuevamente la muestra con el termómetro y registrar nuevamente la temperatura. La temperatura no debe diferir más de 0,5 °C del primer registro, si pasa lo contrario el procedimiento debe repetirse desde el principio.
7. Repetir las mediciones más de 2 veces

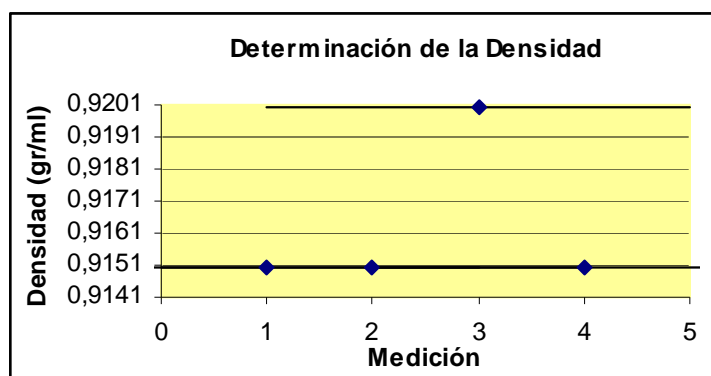


Figura G1 – Densidad del Biodiesel de Higuerrilla

G2. Determinación de la viscosidad a 40°C

1. Ajustar y mantener la temperatura del baño a 40°C
2. Lavar el viscosímetro varias veces con éter de petróleo, seguido de lavado con acetona
3. Secar el viscosímetro, haciendo pasar una corriente de aire durante 2 minutos
4. Llenar el viscosímetro como indica la hoja de calibración del viscosímetro (Llenar el viscosímetro hasta la marca después de estabilizar la temperatura).
5. Esperar hasta que la temperatura del viscosímetro alcance la temperatura de baño.
6. medir la viscosidad
7. Registrar la medida y analizar los datos obtenidos
8. Repetir para la siguiente muestra del punto 2.

Muestra	Velocidad (RPM)	μ (cP)	T_{xy} (Dinas/cm ²)
1	90	10.3	11.3
2	100	10.4	12.7
3	120	10.3	15.2

4	140	10.3	17.7
5	160	10.4	20.3
6	180	10.4	22.9
7	200	10.4	25.4
8	210	10.4	26.7
9	220	10.4	27.9
10	230	10.4	29.2
11	240	10.4	30.3

Tabla G1 – Registro del Viscosímetro

$$\mu_{\text{media}} = 0.104 \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}}$$

• Cálculo de la Viscosidad cinemática a 40°C

$$\nu_{(40^{\circ}\text{C})} = \frac{\mu_{(40^{\circ}\text{C})}}{\rho_{(40^{\circ}\text{C})}}$$

$$\nu_{(40^{\circ}\text{C})} = \frac{0.104 \text{ g/cm} \cdot \text{s}}{0.915 \text{ g/cm}^3} = \frac{0.11366 \text{ cm}^2}{\text{s}} \cdot \frac{100 \text{ mm}^2}{1 \text{ cm}^2}$$

$$\nu_{(40^{\circ}\text{C})} = 11.36 \text{ mm}^2/\text{s}$$

G3. Determinación de la acidez por el método de titulación (NTC 218)

La acidez es el porcentaje de AGL presentes es una grasa o aceite. Para el caso del Biodiesel a partir de Higuierilla se expresa en ácido ricinoleico

Reactivos

- Alcohol etílico 99% Pureza
- Solución alcohólica de fenolftaleína
- Solución alcohólica de azul de metileno
- Solución acuosa 0.1 N de NaOH

Procedimiento

1. Homogeneizar el aceite.
2. Pesar una cantidad de aceite en un erlenmeyer.
3. Se neutraliza 50 ml de alcohol con NaOH en presencia de fenolftaleína.
4. Se disuelve la muestra en el alcohol
5. Se agita y se adicionan algunas gotas de solución de Azul de metileno
6. Se titula con NaOH hasta color Rojizo

G4. Determinación de Sodio y Potasio

1. Disponer soluciones de sodio y potasio con una concentración de 10[ppm] como soluciones patrón utilizando Ácido nítrico 1N como solvente.
2. Preparar 5 soluciones patrón aforadas en balones de 25mL; Para Potasio soluciones de 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 ppm y para el sodio soluciones de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 ppm.
3. Medir la absorbancia en el equipo PERKIN-ELMER para cada una de las soluciones preparadas a la longitud de onda máxima, iniciando desde la concentración más diluida a la más concentrada.
4. Construir curva de calibración (concentración de cada ión vs Absorbancia leída).
5. Tomar una alícuota del agua de lavado del metil éster y registrar su absorbancia.
6. Ajustar el valor registrado con la curva de calibración para determinar el valor de concentración de los iones Sodio y Potasio.
7. Comparar datos con los establecidos en la literatura.

Absorbancia	Concentración ppm
0,033	0,2
0,053	0,4
0,062	C _x
0,072	0,6
0,088	0,8
0,112	1

Tabla G2 – Absorbancia Vs. Concentración

Nota: Utilizando la relación encontrada en la Figura G3 se encontró que la muestra problema tenía una concentración igual a 0,5 ppm [mg Na/ L] en el agua de lavado, lo que corresponde a una concentración de 4.5 mg Na/Kg Biodiesel en la muestra Original.



Figura G2 –Perkin Elmer Espectroscopia Absorción Atómica

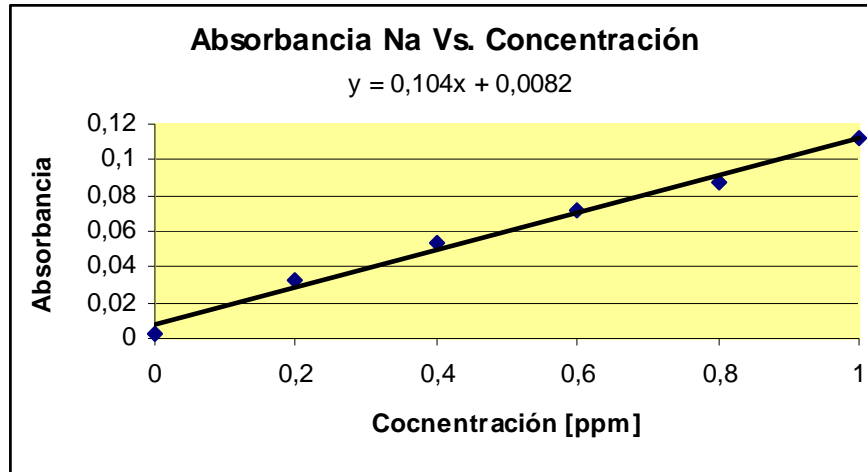


Figura G3 – Absorbancia Vs Concentración

G5. ESPECTROMETRÍA INFRARROJA

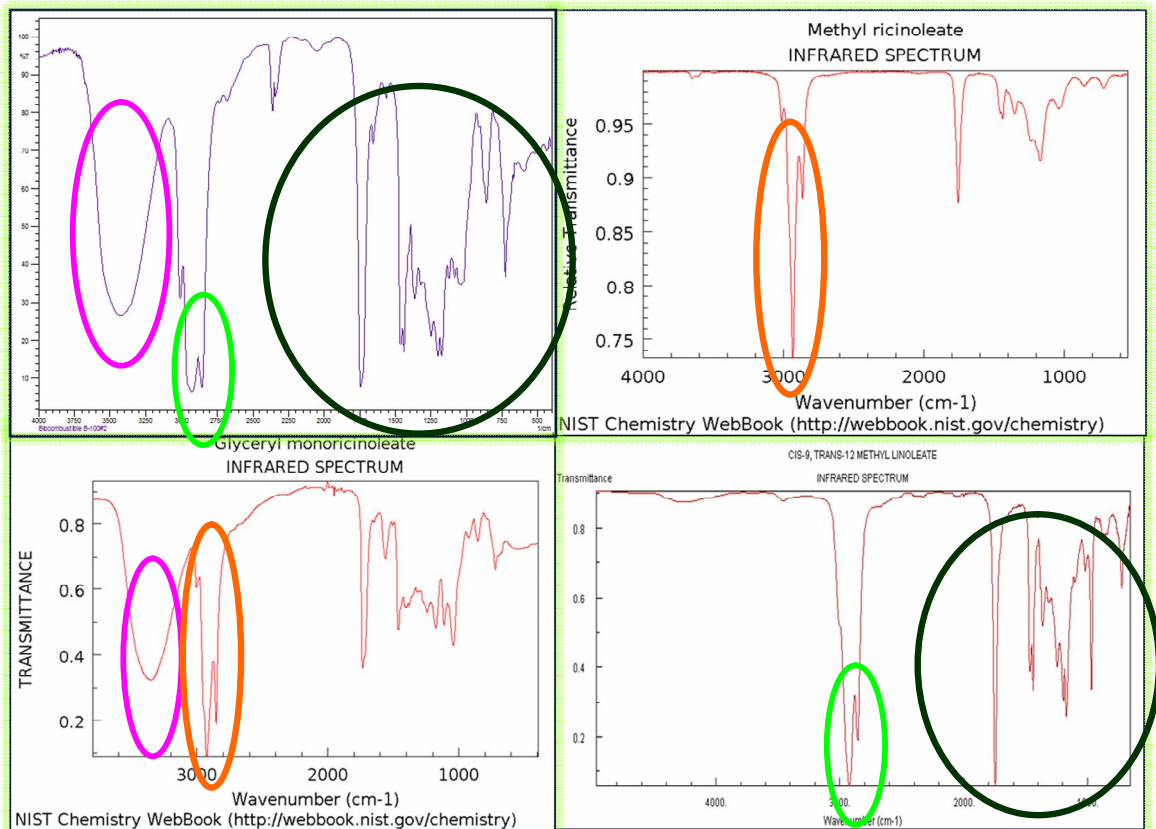


Figura G4 – Comparación de el Producto con Metil Ricinoleato, Monoricinoleato, y Metil Linoleato

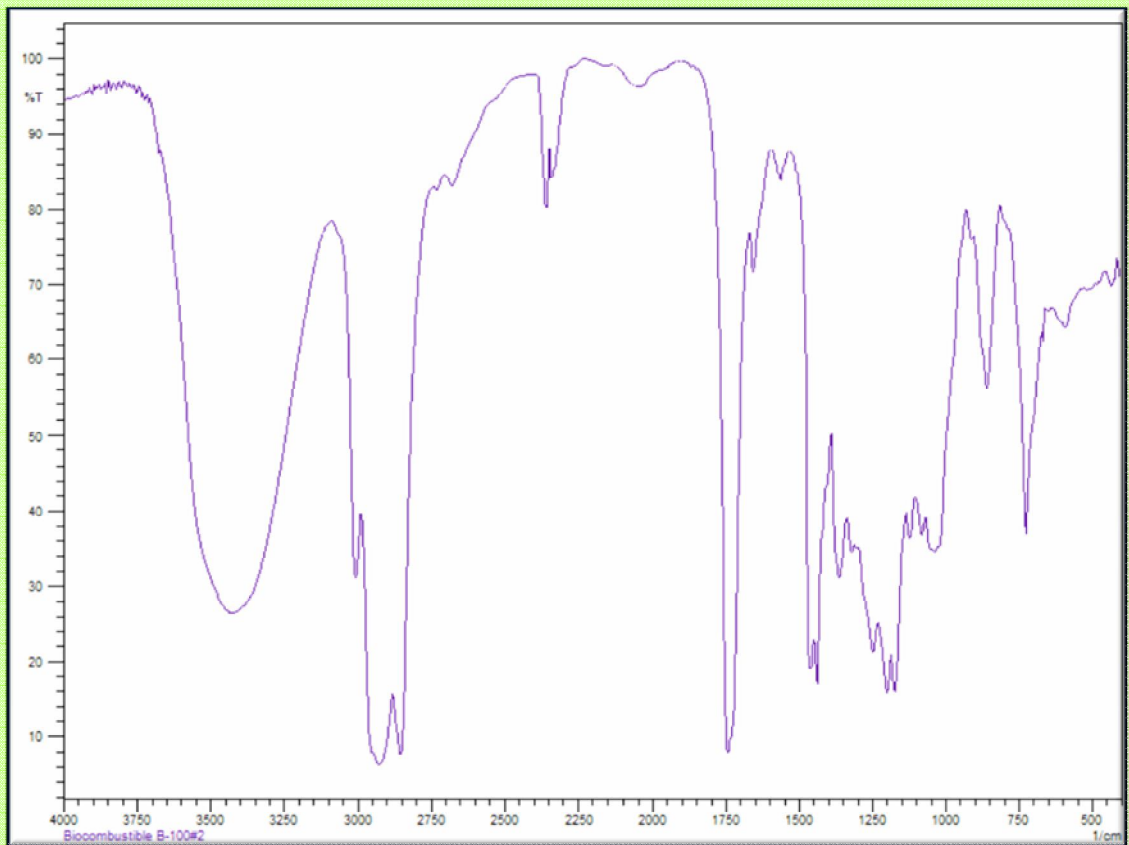


Figura G6

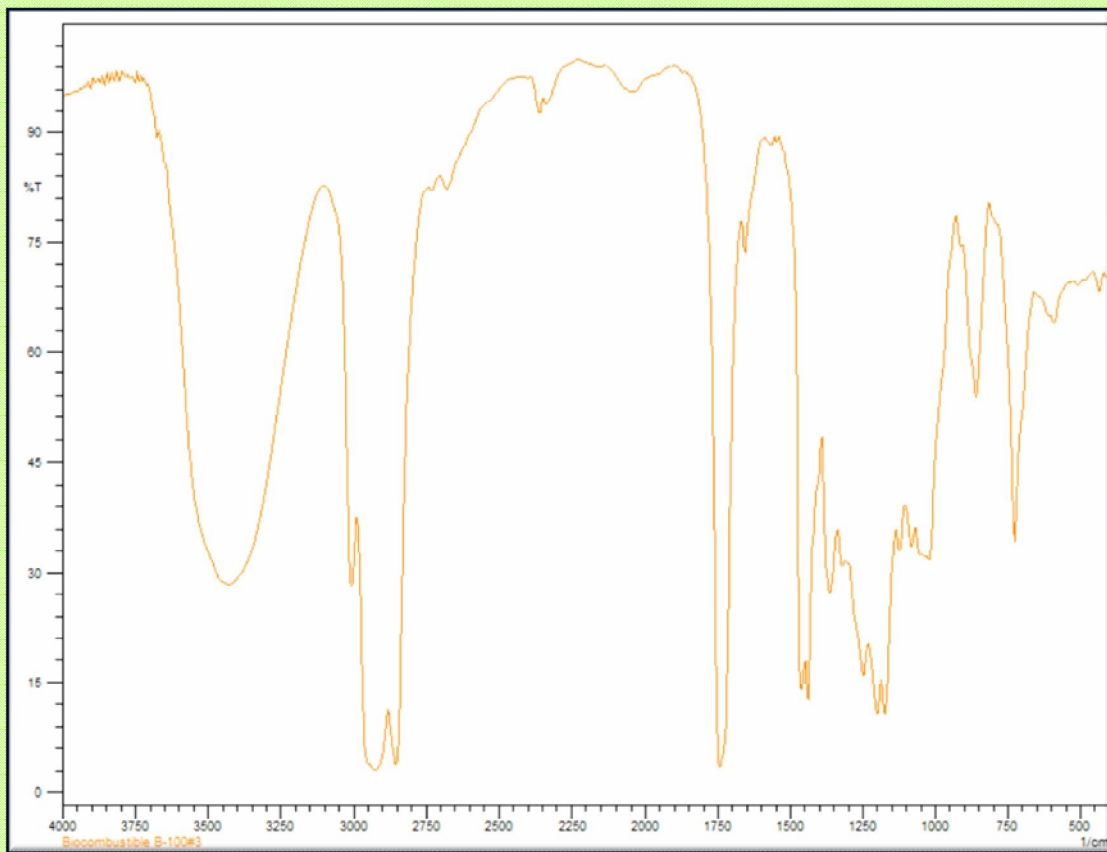


Figura G7

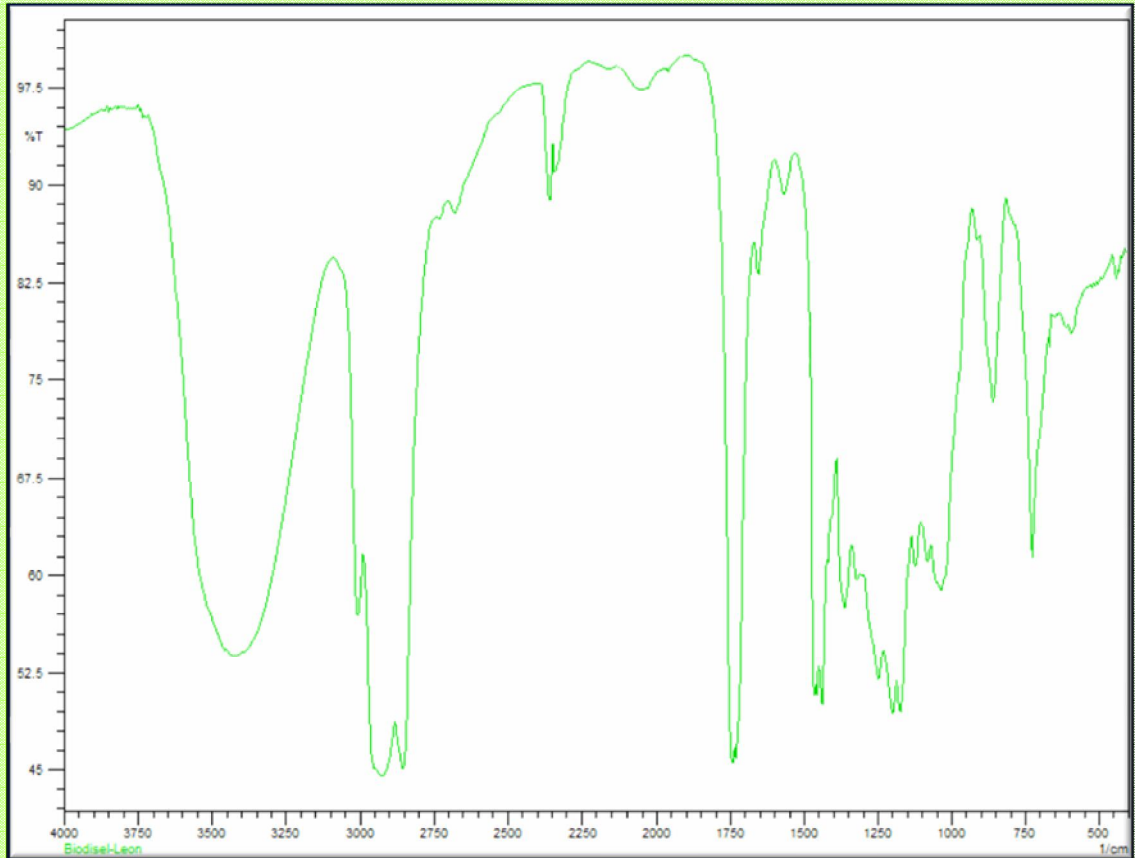
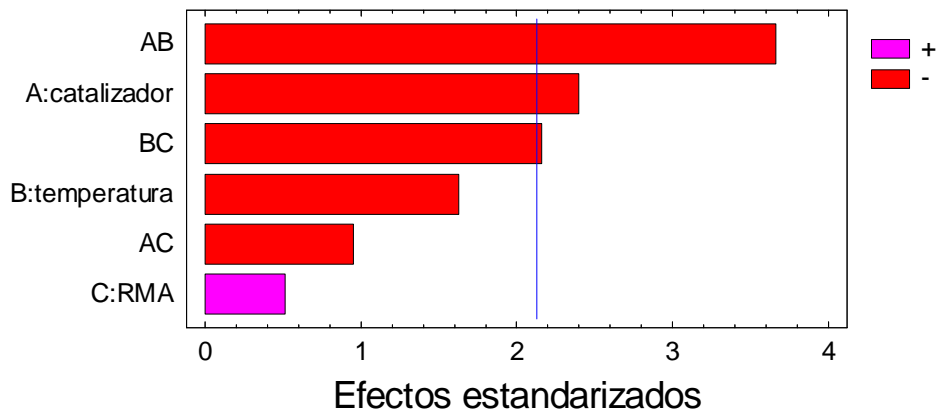


Figura G8

La comparación de los espectros se hizo mediante un estudio entre los picos encontrados entre 3000, 1250 y 1000, por la semejanza con Los espectros de metil-esteres, podemos inferir que es una mezcla de Metil Ricinoleato, Linoleato y Monoglicéridos del Producto final.

ANEXO H
ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Gráfico de Pareto estandarizado para %G/A

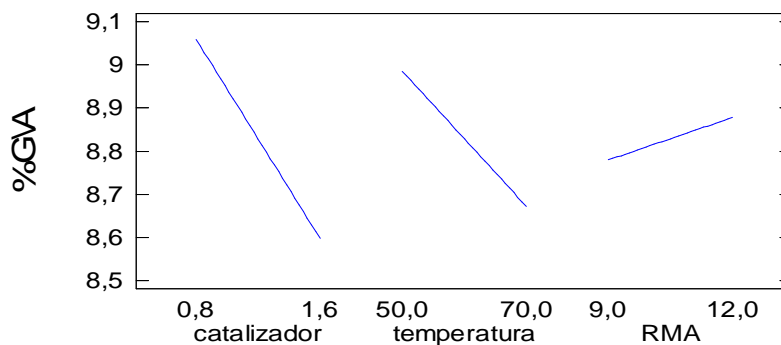


Efectos estimados para %G/A

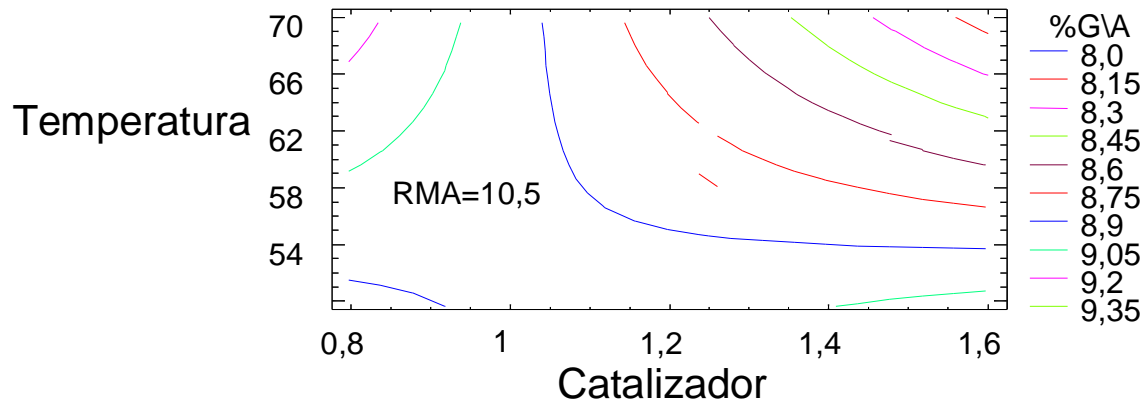
Promedio = 8,82885 +/- 0,0960914
 A: catalizador = -0,460292 +/- 0,192183
 B: temperatura = -0,312458 +/- 0,192183
 C: RMA = 0,098125 +/- 0,192183
 AB = -0,704458 +/- 0,192183
 AC = -0,182875 +/- 0,192183
 BC = -0,414708 +/- 0,192183
 Bloque = -0,0509583 +/- 0,271787
 Bloque = 0,469042 +/- 0,271787

Los errores estándar están basados en un error total con 15 g.l.

Gráfico de Efectos principales para %G/A



Contornos de Superficie de la Respuesta Estimada



ANEXO I
PRODUCTO FINAL T=50; %NaOH=0,8; RMA=9:1



Figura I1



Figura I2

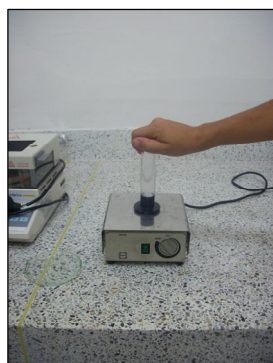


Figura I3



Figura I4

