

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS  
SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

DIVISION DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA  
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA



TECNOLÓGICO  
DE MONTERREY.

ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE  
TRANSESTERIFICACION DE ACEITE DE SOYA

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA ENERGETICA

POR:

JAVIER ARANDA ALARCON

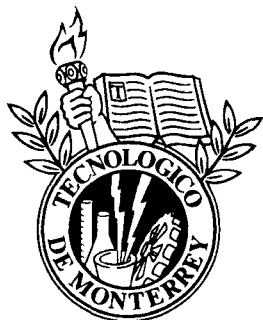
MONTERREY, N. L.

MAYO DE 2003

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY**

**CAMPUS MONTERREY**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**



**TECNOLÓGICO  
DE MONTERREY®**

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE  
DE SOYA**

**TESIS**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
ACADÉMICO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA ENERGÉTICA**

**JAVIER ARANDA ALARCÓN**

**MAYO 2003**

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY**

**CAMPUS MONTERREY**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**

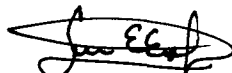
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la presente tesis del Ing. Javier Aranda Alarcón sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias con especialidad en

**INGENIERÍA ENERGÉTICA**

**Comité de tesis**



**Oliver M. Probst, PhD.  
ASESOR**

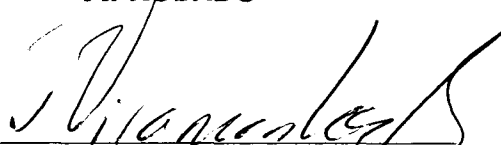


**Silvia E. Estrada, M.C.  
SINODAL**



**Alberto Mendoza, PhD.  
SINODAL**

**APROBADO**



**Federico Viramontes, PhD.  
DIRECTOR DEL PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**

**MAYO 2003**

## **Dedicada a:**

Mis padres  
Sra. Graciela Alarcón y Sr. Guadalupe Aranda

Mi hermana  
Graciela Aranda

Familia Aranda Méndez  
Gerardo, Rossy y mis sobrinos Gerardito y Jesusito.

Mis Compadres  
Mary y Chuy y mi ahijada Liz.

Por demostrarme todo su amor y compartir conmigo todo su cariño.

A Vanessa porque Dios te puso en mi camino justo cuando más te necesito.

**Javier Aranda A.**

## **Agradecimientos**

Al Lic. Eduardo Cárdenas y al Ing. José Luis López Salinas por haberme dado la oportunidad de ser becado en el departamento de Ing. Mecánica del ITESM Campus Monterrey.

Al Dr. Oliver M. Probst por haberme incluido en su equipo de trabajo del Proyecto Biodiesel.

Al Dr. Alberto Mendoza y M.C. Silvia Estrada por ayudarme con sus importantes comentarios a concluir éste trabajo.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Térmica y Fluidos: Ing. Silvia Estrada, Ángel de León, Ing. Gerardo Garza e Ing. Miguel Velasco.

A Paty del Departamento de Física y a Rocío del Centro de Estudios de Energía por toda su ayuda y amables atenciones durante el tiempo que realicé mi tesis.

A las personas de los laboratorios de Ingeniería Química, Biotecnología y Cromatografía del Centro de Calidad Ambiental, que con su ayuda estuvieron involucradas en éste trabajo.

A la familia García Morales por darme la oportunidad de ser parte de sus vidas y por su apoyo y buenos deseos para concluir este proyecto.

# INDICE

		<b>Página</b>
<b>Capítulo 1</b>		
1.1	Introducción.	1
1.2	Antecedentes.	2
1.3	Objetivo.	4
1.4	Metodología	5
1.5	Justificación.	5
<b>Capítulo 2</b>		
2.1	Aceites vegetales.	6
2.2	Ácidos Grasos.	7
2.3	Reacción de transesterificación.	9
2.4	Procesos de producción.	14
<b>Capítulo 3</b>		
3.1	Reactor nivel laboratorio.	17
3.2	Descripción del equipo a nivel laboratorio.	19
3.3	Reactor nivel planta pre-piloto.	19
3.4	Técnica para determinación de mono- di- y triglicéridos con CG.	21
3.5	Identificación y cuantificación de metil ésters de aceite vegetal por CG.	25
3.6	Fuentes de error en la técnica de cromatografía.	28
<b>Capítulo 4</b>		
4.1	Reacción química.	30
4.2	Velocidad de reacción.	30
4.3	Ecuación cinética.	30
4.4	Cinética de la reacción en la producción de Biodiesel.	33
<b>Capítulo 5</b>		
5.1	Resultados Curvas de calibración del cromatógrafo.	37
5.2	Resultados Análisis de muestras.	41
5.3	Resultados Estudio cinético.	45
5.4	Resultados Composición de ésteres.	48
<b>Capítulo 6</b>		
6.1	Conclusiones	50
6.2	Recomendaciones	50
	Referencias Bibliográficas	51
	Apéndice: Cromatografía	53

## Lista de Tablas

<b>Número</b>	<b>Título de la tabla</b>	<b>Página</b>
1.2.1	Producción mundial de aceites vegetales.	2
1.2.2	Producción mundial de Biodiesel en 1998.	2
1.2.3	Comparación de Diesel y Biodiesel.	3
2.2.1	Ácidos Grasos o Ácidos Carboxílicos.	7
2.2.2	Composición de ácidos grasos en aceites vegetales.	8
2.2.3	Composición de ácidos grasos en grasas animales.	8
2.2.4	Fuente natural de ácidos grasos en aceites y grasas.	9
2.2.5	Efecto de tipo de alcohol en una reacción de transesterificación de aceite de soya con relación molar 6:1, catalizador: 3% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , tiempo de reacción: 48 h.	13
3.1.1	Condiciones de Operación nivel laboratorio.	17
3.1.2	Propiedades físicas de los reactivos.	17
3.1.3	Matriz de experimentos.	17
3.4.1	Columna cromatográfica para detectar glicérina y monoglicéridos.	21
3.4.2	Método de operación del cromatógrafo.	21
3.4.3	Condiciones de operación del cromatógrafo.	22
3.4.4	Solventes y agente derivatizante.	22
3.4.5	Compuestos para soluciones stock.	22
3.4.6	Microlitros necesarios para preparar soluciones estándar.	23
3.5.1	Estándares externos para identificar y cuantificar metil esters.	25
3.5.2	Concentraciones de mezclas de ésteres de ácidos grasos para usarse como estándares.	26
3.5.3	Columna cromatográfica para detectar ésteres por separado.	27
3.5.4	Método de operación del cromatógrafo.	27
3.5.6	Condiciones de Operación del cromatógrafo.	28
4.4.1	Constantes de velocidad de reacción.	35
4.4.2	Energía de activación.	35
5.1.1	Valores de error para cada estándar interno.	37
5.3.1	Ecuación de Pseudo orden de reacción.	47
5.3.2	Variables de ecuación cinética que ajustan al modelo de una línea recta según el orden de la reacción.	47
5.4.1	Porcentaje de ésteres en el Biodiesel de aceite de soya.	49

## Lista de Figuras

Número	Título de la figura	Página
1.2.1	Porcentaje promedio de emisiones de Biodiesel y mezclas de Biodiesel-Diesel en por ciento volumen.	4
2.2.1	Representación química de la fórmula de un ácido graso.	7
2.2.2	Representación de las fórmulas químicas de ácidos grasos saturados e insaturados.	8
2.3.1	Reacción global de transesterificación de aceite vegetal con un alcohol.	9
2.3.2	Pasos intermedios de la reacción de transesterificación.	10
2.3.3	Mecanismo de reacción de cada paso de la reacción de transesterificación utilizando catalizador básico.	10
2.3.4	Porcentaje de Conversión de ésteres de aceite de palma utilizando 5% KOH como catalizador y Metanol en una relación molar 6:1.	11
2.3.5	Efecto de la relación molar en una reacción de transesterificación con catalizador básico (NaOH).	12
2.3.6	Reacción de saponificación con ácidos grasos libres.	13
2.3.7	Reacción de saponificación con ésteres.	13
2.3.8	Comparación de relaciones molares y tiempos de reacción usando catalizador básico y catalizador ácido.	14
2.4.1	Proceso de producción de Biodiesel con catalizador básico.	15
2.4.2	Proceso Henkel para producción de Biodiesel.	16
3.2.1	Reactor de Vidrio nivel laboratorio.	19
3.3.1	Reactor planta pre-piloto.	20
3.4.1	Cromatograma B-100 para identificar estándares externos, estándares internos y metil ésteres.	23
3.4.2	Reacción de derivatización con MSTFA.	25
3.5.1	Cromatograma para identificar metil ésteres de aceite vegetal en columna PGBP.	27
4.4.1	Cambio de las concentraciones con el tiempo de aceite de soya con metanol a una relación molar 6:2 con 5 % NaOCH <sub>3</sub> . ▲ Aceite de soya; ■ Monoglicéridos; ● Metil esteres de aceite de soya; x Diglicéridos.	34
4.4.2	Composición de los productos intermedios de la reacción de transesterificación de aceite de palma @ 50 ° C y una relación molar aceite/alcohol 6:1. El catalizador fue KOH 1 %.	35
4.4.3	Composición de los productos de la reacción de transesterificación de aceite de palma @ 50 ° C y una relación molar aceite/alcohol 6:1. El catalizador fue KOH 1 %.	35
4.4.4	Conversión de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos de sebo @ 60 bar y 100 °C con catalizador ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	36
5.1.1	Cromatograma de la solución 3 de estándares de la tabla 3.3.1.	37
5.1.2	Áreas de cada estándar interno (Butanortiol y Tricaprin) y su correspondiente valor medio.	38
5.1.3	Curva de calibración para glicerina.	38
5.1.4	Curva de calibración para monoglicéridos.	39
5.1.5	Curva de calibración para el éster metil palmitoato.	39
5.1.6	Curva de calibración para los ésteres metil estearato, oleato y linoleato	40
5.1.7	Curva de calibración para el éster metil linolenato.	40



<b>Número</b>	<b>Título de la figura</b>	<b>Página</b>
5.2.1	Cromatograma de muestra tomada en el minuto 13 de la reacción para el estudio de la cinética.	41
5.2.2	Resultado de las reacciones de transesterificación de la tabla 3.1.3; % de Catalizador vs % Peso de monoglicéridos a diferentes cantidades de exceso de alcohol.	42
5.2.3	Cromatograma de monoglicéridos a los minutos 1,3,5,7,9 y 13 de la reacción BL166-07.	43
5.2.4	Cromatogramas de monoglicéridos a los minutos 1,3,5,7,9 y 13 de la reacción BL166-07.	43
5.2.5	Concentración de monoglicéridos durante la reacción BL166-07 de la tabla 3.1.3.	44
5.2.6	Cromatograma de las primeras 5 muestras para el análisis de ésteres en el Biodiesel de aceite de soya.	44
5.2.7	Cromatograma de las primeras 5 muestras para el análisis de ésteres en el Biodiesel del aceite de soya.	45
5.2.8	Concentración de metil ésteres durante la reacción BL166-07 de la tabla 3.1.3.	45
5.3.1	Inverso de las concentraciones de monoglicéridos vs tiempo de reacción.	46
5.3.2	Gráfica de concentración de monoglicéridos durante el tiempo de reacción.	46
5.3.3	Ajuste de datos al modelo de segundo orden.	47
5.4.1	Cromatograma de metil ésteres en columna FFAP.	48

# Capítulo 1

## 1.1 Introducción

Los aceites vegetales y grasas animales forman parte de un grupo de biomoléculas llamadas lípidos los cuales tienen la particularidad de que están formados por un alcohol llamado glicerol y ácidos grasos unidos a ésta molécula. Comúnmente, llamamos grasas a los lípidos que a temperaturas ordinarias son sólidos o semisólidos y aceites a los que a temperaturas ordinarias son líquidos [1].

Cuando la molécula de glicerol tiene tres ácidos grasos unidos entonces se le llama Triglicérido y es de lo que están formados en mayor parte los aceites vegetales, los triglicéridos son insolubles en agua y se les llama simples cuando las tres cadenas de ácidos grasos son iguales o combinados cuando al menos una de ellas es diferente [7]. Otras moléculas importantes son las de Diglicérido y Monoglicérido que al igual que los Triglicéridos éstas ocurren cuando el glicerol tiene unidos dos y un ácido graso libre respectivamente. También éstas moléculas son insolubles en agua y aparecen en porcentajes muy pequeños de manera natural en grasas animales y aceites vegetales [7].

Los ácidos grasos representan del 94 al 96% del peso de una molécula de triglicérido por lo que gran parte de las propiedades del triglicérido dependen de los ácidos grasos que éste tenga unidos[2]. Cuando existen dobles o triples enlaces en un ácido graso se dice que está insaturado y cuando todos los carbonos tienen enlaces simples entonces es un ácido graso saturado. Entre los ácidos grasos saturados más comunes está el Cáprico, Láurico, Mirístico y Palmítico. De los insaturados más comunes está el Oleico, Linoléico y Linolénico [2].

La fuente natural para extraer los ácidos grasos en forma de triglicéridos son las semillas de algunas plantas que hacen que el aceite reciba éste nombre. Por ejemplo, el aceite que se extrae de la semilla de girasol se llama aceite de girasol. Otros ejemplos de los que se puede extraer aceites vegetales son el maíz, la soya, el algodón, la canola, el lino, la palma, el coco y el olivo. Cada uno de estos aceites tiene concentraciones diferentes en por ciento peso de ácidos grasos. Por ejemplo para el ácido graso oleico en el aceite de palma su concentración es del 46 % peso mientras que en el aceite de soya es del 28% y en el de girasol del 73% peso [2].

Los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos reaccionan con agua y a ésta reacción se le llama Hidrólisis. Existen otras reacciones que son el inverso de la hidrólisis las cuales se llaman esterificación, interesterificación y transesterificación. Ésta última tiene como reactivos principales triglicéridos, un alcohol y un catalizador ácido o básico y sus productos son glicerina y los ésteres de ácidos grasos que constituían al triglicérido[2].

A los ésteres resultados de la reacción de transesterificación son llamados Biodiesel y tienen características muy similares a las del Diesel proveniente del petróleo por lo que al menos en las últimas dos décadas se ha estudiado la posibilidad de usarlos como combustibles alternos y una forma de energía renovable. La transesterificación puede tener diferentes variantes dependiendo del tipo de catalizador que se utiliza: ácido o básico, y del alcohol: Metanol, Etanol o Propanol. Además hay procesos en los que ésta reacción ocurre a bajas presiones y temperaturas (1 atm y 60°C) o a altas presiones y altas temperaturas (9000 kPa y 240 °C)[13].

Independientemente del tipo de transesterificación que se elija, según la disponibilidad de materia prima, el estudio de la reacción de transesterificación es importante ya que esto sirve para el diseño de procesos de producción de Biodiesel. El estudio de la reacción puede enfocarse

a la cinética, que es un indicador del avance de la reacción respecto al tiempo o dicho de otra forma de que manera se consumen los reactivos y como van apareciendo los productos.

## 1.2 Antecedentes

Los combustibles alternos están tomando cada vez mayor importancia dado que las reservas de petróleo han ido disminuyendo de manera importante y además las consecuencias ambientales a causa de los gases producto de la combustión de combustibles fósiles han ido afectando nuestro ecosistema. Uno de los combustibles alternos de los llamados energía renovable es el Biodiesel el cuál proviene de los aceites vegetales principalmente. Se ha estudiado utilizar aceites vegetales directamente como un combustible alternativo, sin embargo, la cantidad de ácidos grasos libres, alta viscosidad, composición ácida, formación de gomas debido a la oxidación y polimerización por estar almacenados largo tiempo y durante la combustión, hace que sus pruebas den resultados poco satisfactorios<sup>[20]</sup>.

Aún con los fallidos intentos de utilizar aceites vegetales como combustibles éstos siguen siendo una potencial fuente de energía y su producción mundial ha ido en aumento, tan solo en 1995 y 1996 la producción fue de 252.8 millones de toneladas divididas de la siguiente manera:

Tabla 1.2.1 Producción mundial de aceites vegetales <sup>[14]</sup>

Tipo de aceite	Millones de Toneladas
Soya	123.2
Algodón	34.3
Cacahuete	19.3
Girasol	25.2
Canola	34.7
Ajonjolí	2.5
Palma	4.8
Copra	4.9
Lino	2.6
Castor	1.3

Por otra parte la producción de Biodiesel, producto derivado de los aceites vegetales, hasta 1998 se limitaba a 18 países con 132 plantas de producción instaladas de manera formal y oficial las cuales se detallan en la tabla 1.2.2, por lo que existen posibilidades de aumentar la producción de Biodiesel.

Tabla 1.2.2 Producción mundial de Biodiesel en 1998 <sup>[14]</sup>

País	Número de Plantas	Capacidad (Toneladas/año)
Austria	12	60,000
Bélgica	3	241,000
Canadá	1	*
Checoslovaquia	18	45,000
Dinamarca	3	32,000
Francia	8	38,000
Alemania	12	207,000
Hungría	33	18,880
Irlanda	1	5000
Italia	13	779,000
Nicaragua	1	*
España (Barcelona)	11	51,500
España (Bilbao)	1	500
Suecia	4	75,000
Suiza	1	2,000

Reino Unido	1	*
Estados Unidos	7	190,000
Yugoslavia	2	5,000

\*Dato no disponible

Si se hace una comparación entre el Biodiesel y el Diesel proveniente del petróleo como la de la tabla 1.2.3, se ve que unas de las características más importantes como lo son el número cetano, el poder calorífico, densidad y viscosidad son muy similares. El poder calorífico indica la cantidad de energía que hay en el combustible y el número de cetano la calidad de ignición del combustible diesel.

Tabla 1.2.3 Comparación de Diesel y Biodiesel [16]

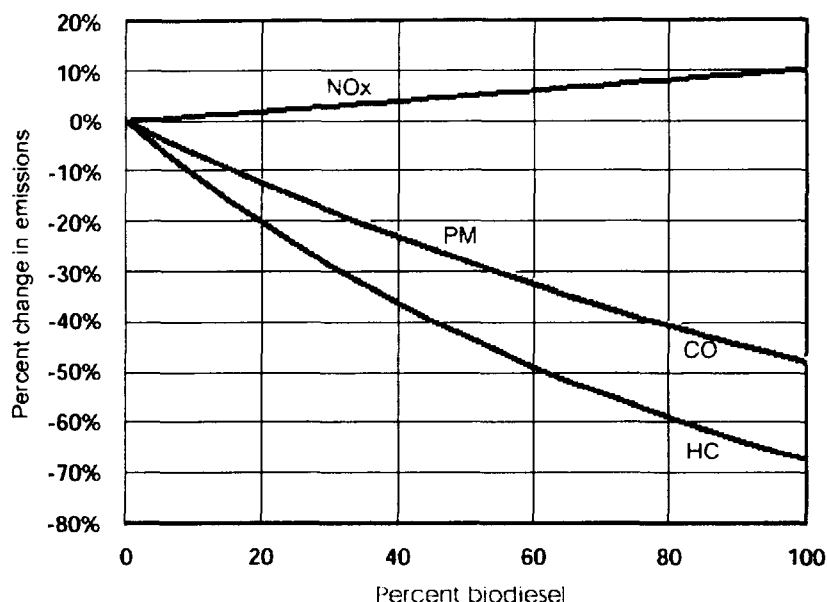
<b>Propiedad del combustible</b>	<b>Diesel</b>	<b>Biodiesel</b>
Estándar del Combustible	ASTM D975	ASTM PS 121
Composición del Combustible	C10-C21 HC	C12-C22 FAME
Poder calorífica bajo, Btu/gal	131,295	117,093
Viscosidad cinemática, @ 40 ° C	1.3-4.1	1.9-6.0
Gravedad específica kg/l @ 60 ° F	0.85	0.88
Contenido de agua, ppm por peso	161	0.05% max.
Carbon, % Peso	87	77
Hidrógeno, % Peso	13	12
Oxígeno, % Peso (diferencia)	0	11
Azufre, % Peso	0.05 max.	0.0 - 0.0024
Temperatura de ebullición, ° C	188-343	182-338
"Cloud Point", ° C	-15 a 5	-3 a 12
Número de cetano	40-55	48-65
Relación estequeométrica aire/combustible, Peso./Peso.	15	13.8

Existen varias razones por las que se han hecho investigaciones acerca de la producción de Biodiesel. Algunas de ellas son enfocadas al aspecto ambiental, otras a lo económico y otras al energético.

En cuanto a las razones energéticas se dice que el Biodiesel tiene una relación del balance de energía a favor. La relación de balance de energía es una comparación entre la energía que contiene el combustible y la energía que se requiere para obtener, procesar y distribuir éste combustible. La relación de balance de energía para el Biodiesel es al menos de 2.5 a 1, es decir, por cada unidad de energía que se utiliza para fertilizar, fumigar, almacenar, extraer, refinar, procesar y transportar al Biodiesel hay al menos 2.5 unidades de energía en el Biodiesel<sup>[21]</sup>.

En cuestiones ambientales se dice que los biocombustibles pueden ayudar a mejorar la situación, tal es el caso del Biodiesel. El inmejorable efecto de estos combustibles es la reducción, en buena parte de los gases nocivos emitidos por motores de combustión: monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, partículas sólidas y compuestos volátiles. En la gráfica de la figura 1.2.1 se ven claramente las tendencias a disminuir los porcentajes de contaminantes dependiendo de la mezcla de Biodiesel-Diesel que se utilice. El lado izquierdo de ésta misma figura es cero y significa que ahí es puro Diesel proveniente del petróleo y que no hay reducción en contaminantes ya que éste es la base. A medida que se mueve hacia el eje derecho el porcentaje volumen de Biodiesel incrementa y por consiguiente las emisiones de contaminantes van bajando con excepción de la de los NO<sub>x</sub> que aumentan.

Figura 1.2.1 Porcentaje promedio de emisiones de Biodiesel y mezclas de Biodiesel-Diesel en por ciento volumen. [27]



Por otra parte la subida del petróleo en el año de 1973 y la crisis energética de 1979 han tenido como consecuencia un nuevo diseño en las políticas económicas de los países desarrollados. Uno de los objetivos es la disminución de las importaciones del petróleo y de gas natural, para asegurar la estabilidad del precio de la energía con respecto las fluctuaciones internacionales<sup>[3]</sup>. Los biocombustibles, en particular el Biodiesel, tiene la ventaja de ser renovable y autóctonos. Sin embargo su producción cuesta en la actualidad el doble del precio del derivado del petróleo. Aunque con el Biodiesel se pueden hacer programas para activas la economía del campo y de esta forma tener un doble beneficio, la mejor forma de reducir considerablemente los costos es utilizar aceites y gasas de desechos industriales o de restaurantes. Cada año en los Estados Unidos se producen 11.3 billones de litros de aceite para cocinar ya usado y 3.8 billones de litros de grasa animal lo que podría ayudar a reducir costos en la producción de Biodiesel<sup>[4]</sup>. Hay dos factores importantes para mejorar la economía del Biodiesel, uno es fiscal, quitar impuestos para que puedan ser competitivos y el otro es el de eliminar las dificultades derivadas de adecuar los canales de distribución.

### 1.3 Objetivo.

- El Objetivo de la presente investigación es conocer de manera práctica a escala laboratorio y planta pre piloto, la reacción de transesterificación de aceite de soya puro más metanol utilizando catalizador básico para producir Biodiesel.
- Estudiar la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de soya puro y calcular la constante de reacción. También conocer de manera práctica el efecto que tiene variar la cantidad de catalizador y de exceso de alcohol.
- Montar la técnica de cromatografía de gases para cualificar y cuantificar monoglicéridos y glicerina tomando como base la norma ASTM D6584-00<sup>[25]</sup>.

### 1.4 Metodología.

Para la producción de Biodiesel se utilizará aceite vegetal puro de soya comercial de la marca Nutioli y metanol grado reactivo (99.8% pureza) de la marca EM SIENCE. Como catalizador se usará hidróxido de sodio grado reactivo (98.3 % pureza) de la marca FERMON.

Para medir las cantidades de aceite y alcohol necesarias para cada experimento se utilizaran probetas marca PIREX de 500 ml y 250 respectivamente. Para pesar el hidróxido de sodio se utilizará una báscula analítica marca OHAUS con  $\pm 0.1$  mili gramos de exactitud.

El reactor escala laboratorio es de dos litros y es calentado con una resistencia eléctrica inmersa en forma de serpentín. La agitación es con un propela unida a la flecha de un motor de 0.1 kW y el control de temperatura se hace con un controlador marca ATTO con resolución de  $\pm 0.2$  °C. El lavado del Biodiesel se hace con el mismo vaso del reactor.

Aunque no se tomaran muestras para reportar en ésta investigación, también se usará un reactor de 40 litros para producir 20 litros de Biodiesel. Éste reactor es encaquetado para calentar con vapor y el control de la temperatura se hace manual, solo se utiliza un medidor de temperatura digital marca FLUKE. Para lavado de Biodiesel se utiliza un tanque de polietileno de 100 litros y una centrífuga marca WESFALIA para separación de las fases. Las mediciones de los reactivos se hicieron con probetas marca PIREX de 1 y 2 litros. Una vez que se tengan muestras de los diferentes experimentos se analizaran utilizando cromatografía de gases. El cromatógrafo que se usará es un Varian modelo 3300 con columna megaboro y detector de ionización de flama (FID).

### **1.5 Justificación.**

La reacción de transesterificación de aceites vegetales ha sido el método más utilizado para producir ésteres de ácidos grasos. Estos ésteres, por sus características tan parecidas a las del Diesel, tienen un gran potencial para ser utilizados como combustible en automotores diesel. Por éste potencial es necesario conocer las variables que afectan en mayor o menor medida a la reacción de transesterificación de aceites vegetales. También el estudio cinético nos ayudará a conocer parámetros que sirven para predecir valores a cualquier tiempo de reacción en condiciones particulares de operación.

Debido a que se trabajará con aceite vegetal puro de soya, el catalizador será básico ya que éste representa un tiempo de reacción mucho más corto, 40 veces menos aproximadamente. Además que nuestra materia prima no contiene ácidos grasos libres que nos pudieran consumir al catalizador.

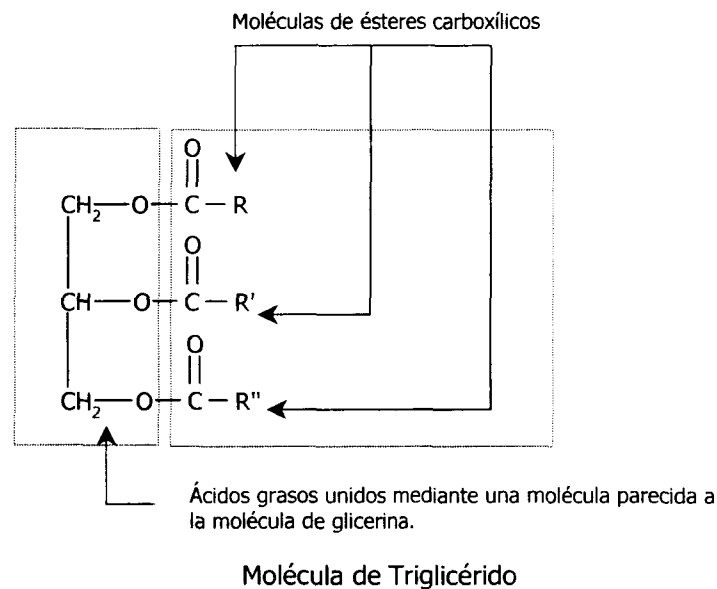
Existen varias técnicas analíticas instrumentales para identificar y cuantificar la cantidad de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos en la muestra de Biodiesel. Algunas de éstas técnicas son Cromatografía de Líquidos de Alta Precisión (HPLC), Cromatografía de Gases (CG) y Espectrometría del Cercano Infrarrojo (NIR). La más sencilla de operar y que menos consumibles tiene es la espectrometría, sin embargo, por disponibilidad de equipo se utilizará cromatografía de gases. Además que se pretende dejar la técnica instalada para futuras aplicaciones en Biodiesel<sup>[26]</sup>.

## Capítulo 2

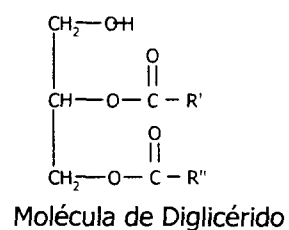
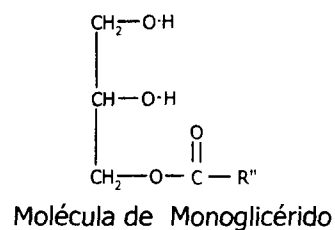
### 2.1 Aceites Vegetales

Lípidos es el término general para definir a un conjunto de biomoléculas entre las cuales están los terpenos, esteroides y grasas, pero nosotros nos enfocaremos solamente a las grasas ya que éstas son los constituyentes principales de algunas células en animales y vegetales y que pueden ser extraídas. Cuando el lípido está en estado líquida la llamamos aceite, que generalmente resulta de la extracción de algunas las células de los vegetales<sup>[1]</sup>.

Desde un punto de vista químico las grasas o aceites son ésteres carboxílicos derivados de un solo alcohol, el glicerol, y por esto se les llaman glicéridos. Cuando la molécula del glicérido tiene tres ésteres carboxílicos la llamamos triglicérido que no es mas que tres ácidos grasos unidos a una molécula parecida a la del glicerol<sup>[1]</sup>.



Cuando R, R' y R'' son iguales entonces se dice que tenemos un triglicérido simple, sin embargo la R, R' y R'' pueden ser cadenas de diferentes longitudes de ácidos grasos o ésteres carboxílicos. De igual forma que los triglicéridos existen los diglicéridos y monoglicéridos que son cuando contienen dos y un ácido graso o éster carboxílico respectivamente.



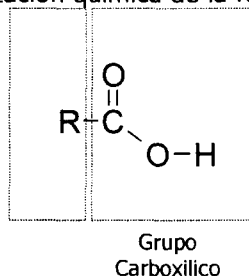
En un diglicérido los ácidos grasos pueden estar ubicados en tres diferentes posiciones por lo que para nombrarlos se antepone al nombre el número 1, 2 ó 3 numerándolos de arriba hacia abajo dependiendo de la posición que ocupen.

Para un monoglicérido también se utiliza numerar la posición del ácido graso con 1 ó 2, de arriba hacia abajo, para identificar la posición en la que está enlazado. En la mayoría de los aceites y grasas el componente principal son los triglicéridos siendo en promedio el 95 %, el resto son monoglicéridos, diglicéridos y ácidos grasos libres, estos últimos son los ácidos grasos que no están ligados a ni una molécula de glicerol. La mayoría de los aceites sin refinar o con poco refinamiento contienen altos niveles de ácidos grasos libres con promedios del 0.5 al 1.5 % para el aceite de soya o del 3.0% al 5.0% para el aceite de palma como ejemplos. Los aceites refinados contienen cuando mucho un 0.05 % de ácidos grasos libres<sup>[2]</sup>.

## 2.2 Ácidos Grasos

De los compuestos orgánicos, el que presenta acidez es el ácido graso. Esta sustancia contiene el grupo funcional carboxilo unido a un hidrógeno o a un radical como se muestra en la figura 2.2.1.

Figura 2.2.1 Representación química de la fórmula de un ácido graso



Los ácidos grasos se conocen desde hace tiempo y sus nombres comunes se refieren más a su origen que a su estructura química. En la tabla 2.2.1 se muestran algunos de los ácidos grasos según su número de átomos de carbón.

Tabla 2.2.1 Ácidos Grasos o Ácidos Carboxílicos [ 1]

Nombre	No. Carbonos	Fórmula
Fórmico	1:0	HCOOH
Acético	2:0	CH <sub>3</sub> -COOH
Propiónico	3:0	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH
Butírico	4:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH
Valerianico	5:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH
Caproico	6:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH
Caprílico	8:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH
Cáprico	10:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH
Láurico	12:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH
Mirístico	14:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -COOH
Palmítico	16:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH
Estearico	18:0	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH
Oleico	18:1	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH:CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH
Linoleico	18:2	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH:CH-CH <sub>2</sub> -CH:CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH
Linolénico	18:3	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH:CH-CH <sub>2</sub> -CH:CH-CH <sub>2</sub> -CH:CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH

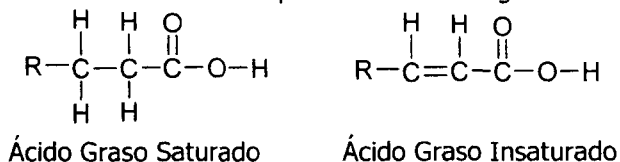
En la columna "No. Carbonos" el primer número es el número de carbonos y el segundo es el número de dobles enlaces. El símbolo ":" indica un doble enlace en las fórmulas.

En la sección 2.1 se menciona que los aceites son una subdivisión de los lípidos, con la particularidad de que estos permanecen en forma líquida a temperatura ambiente.



Lo que hace que un aceite se mantenga líquido a temperatura ambiente es la cantidad de ácidos grasos saturados que contenga, entre más ácidos grasos saturados contiene menos líquido será. En la figura 2.2.2 se muestran las representaciones de las fórmulas químicas de un ácido graso saturado y uno insaturado.

Figura 2.2.2 Representación de las fórmulas químicas de ácidos grasos saturados e insaturados.



En el ácido graso saturado los carbonos tienen sus cuatro valencias ocupadas por hidrógeno o unidas a otro carbono mientras que en el ácido graso insaturado existe al menos un doble o triple enlace.

Por su estructura los ácidos grasos son moléculas relativamente polares y se comportan de forma similar que los alcoholes ya que ambos pueden formar puentes de hidrógeno con otras moléculas y entre sí. Por esta razón los primeros hasta el Butírico son solubles en agua, el ácido de cinco átomos de carbono es parcialmente soluble en agua, mientras que los superiores no son solubles en agua en estos predomina la polaridad de la molécula. Los olores de los ácidos grasos inferiores son fuertes e irritantes como el fórmico y el acético, los del butírico, valérico y caproico son desagradables. Los ácidos superiores tienen muy poco olor debido a su baja volatilidad. [1]

El porcentaje de ácidos grasos en un triglicérido y en un aceite puede ser muy variado dependiendo de la fuente de extracción. En las tablas 2.2.2, 2.2.3 se muestran porcentajes de composiciones de ácidos grasos en un aceite y en una grasa donde la primera columna es la fuente de extracción y el tipo de ácido se escribe con el número de carbonos seguido del número de dobles enlaces que contiene (números del primer renglón de la tabla 2.2.2 y 2.2.3).

Tabla 2.2.2 Composición de ácidos grasos en aceites vegetales. [14]

Aceite	% Peso de composición del ácido graso									
	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	21:1	24:0
Maíz	0	12	2	25	6	Tr	Tr	0	0	0
Algodón	0	28	1	13	58	0	0	0	0	0
Cramber	0	2	1	19	9	7	2	1	59	1
Lino	0	5	2	20	18	55	0	0	0	0
Peanut	0	11	2	48	32	1	1	2	0	1
Rapeseed	0	3	1	64	22	8	0	0	0	0
Soya	0	12	3	23	55	6	0	0	0	0
Girasol	0	6	3	17	74	0	0	0	0	0

Tabla 2.2.3 Composición de ácidos grasos en grasas animales. [2]

Grasa	% Peso de composición del ácido graso												
	4:0	6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:4
Mantequilla	4	3	1	2	3	12	26	13	29	3	1	0	Tr
Manteca	0	0	0	0	0	2	25	13	45	10	Tr	Tr	1
Sebo de Res	0	0	0	Tr	Tr	4	26	22	39	3	1	Tr	1

En la tabla 2.2.4 también se mencionan algunas de las principales fuentes que contienen en mayor porcentaje el de ácidos grasos que se menciona en esa tabla.

Tabla 2.2.4 Fuente natural de ácidos grasos en aceites y grasas. [2]

Ácido	Fuente
Butírico	Mantequilla.
Laúrico	Aceite de Coco.
Mirístico	Mantequilla, Aceite de coco y de palma.
Palmítico	Aceite de palma, mantequilla, grasa de pollo, manteca, sebo de res.
Estearico	Sebo de res, mantequilla, manteca y cocoa.
Oleico	Oliva, nueces, manteca, palma, maíz, sebo, canola.
Linoleico	Soya, Girasol, Maíz y algodón.
Linolénico	Soya y canola.

### 2.3 Reacción de Transesterificación

Transesterificación es el nombre general para describir un grupo de reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro éster. De manera específica, cuando un éster reacciona con un alcohol a ésta reacción de transesterificación se le llama alcoholisis, sin embargo, es común llamarla reacción de transesterificación.



Esta reacción es una reacción de equilibrio, pero cuando se agrega catalizador la reacción se acelera considerablemente llegando a conversiones del 99 %.

Cuando en la reacción de transesterificación se utiliza aceite vegetal y un alcohol como reactivos en presencia de una base o un ácido fuerte como catalizador obtenemos como productos ésteres de ácidos grasos más glicerol. Ésta reacción se muestra en la figura 2.3.1., donde las R', R'' y R''' representan a las cadenas de ácidos grasos que al reaccionar tomarán el radical R del alcohol y se convertirán en ésteres. Para ésta reacción se sugieren tres pasos, los cuales se muestran en la figura 2.3.2, donde se producen diglicéridos y monoglicéridos como productos intermedios [12].

Figura 2.3.1 Reacción global de transesterificación de aceite vegetal con un alcohol [12]

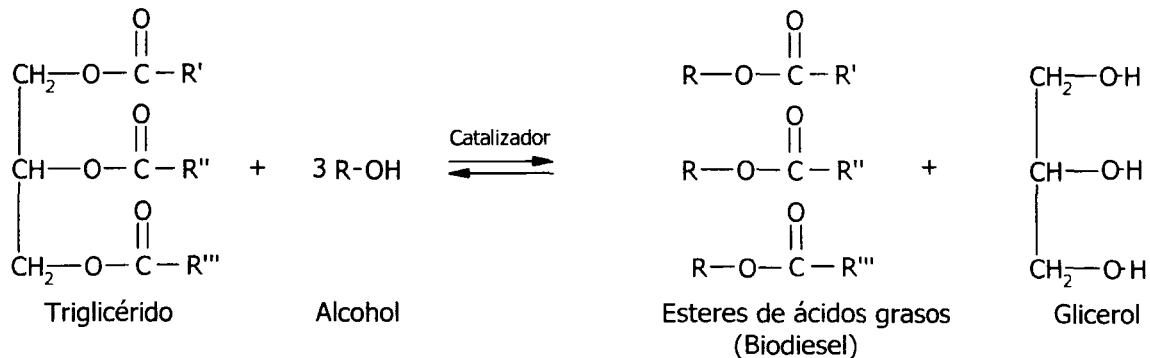
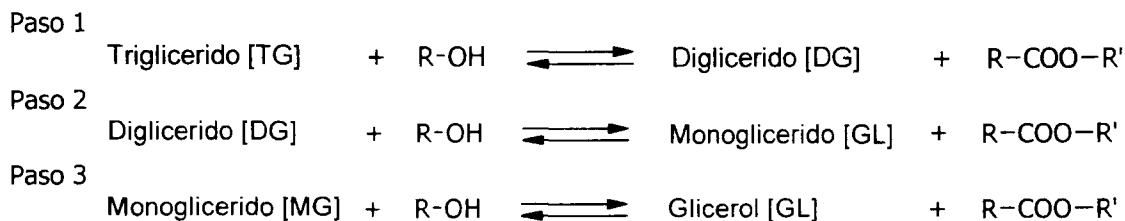
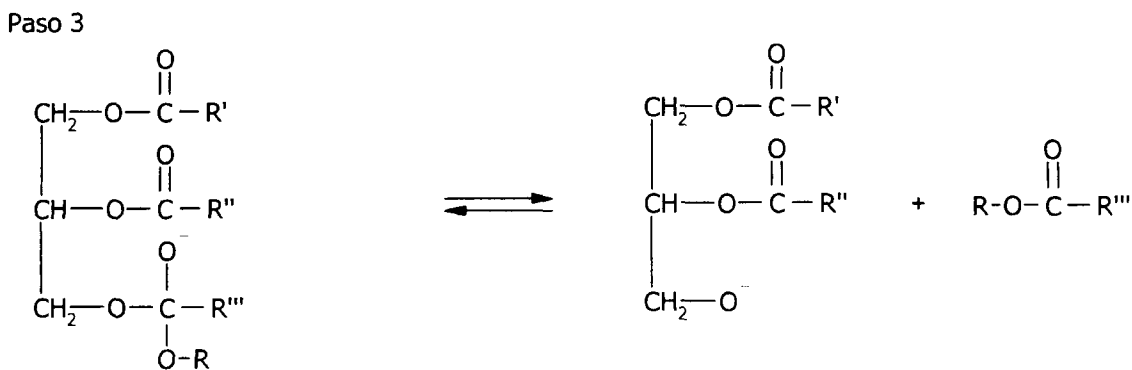
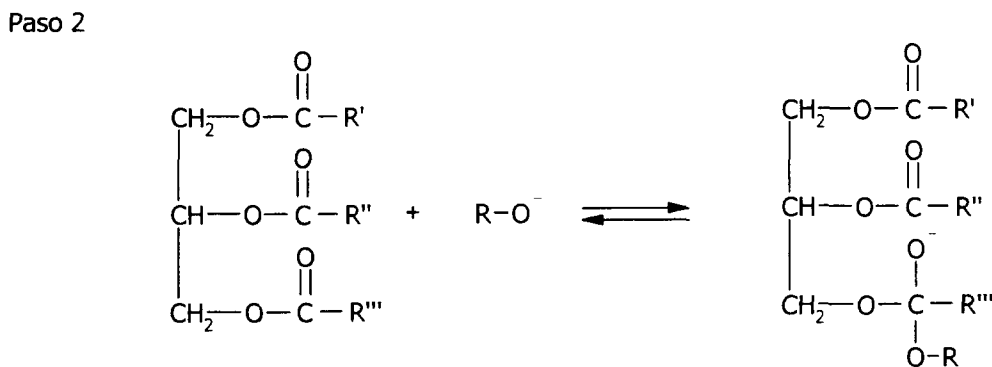


Figura 2.3.2 Pasos intermedios de la reacción de transesterificación [12]

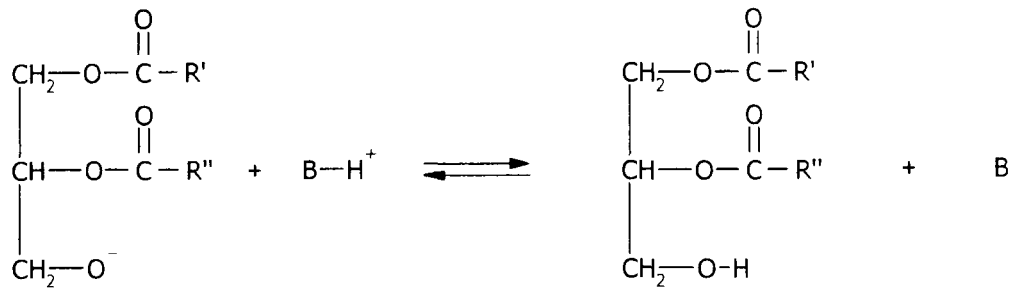


Para cada paso del mecanismo de reacción se da un segundo mecanismo que es el de la figura 2.3.3. En éste mecanismo primero ocurre la reacción de la base con el alcohol obteniendo un alcóxido y la base protonada. Para el segundo paso la atracción nucleofílica del alcóxido con el grupo carboxilo genera un intermediario tetraédrico del cual en el paso 3 forma un éster y el correspondiente anión del diglicérido. En el paso 4 el anión deprotona al catalizador generando las especies activas nuevamente las cuales están disponibles para reaccionar con una molécula de alcohol y empezar otro ciclo catalítico.

Figura 2.3.3 Mecanismo de reacción de cada paso de la reacción de transesterificación utilizando catalizador básico [13]



Paso 4



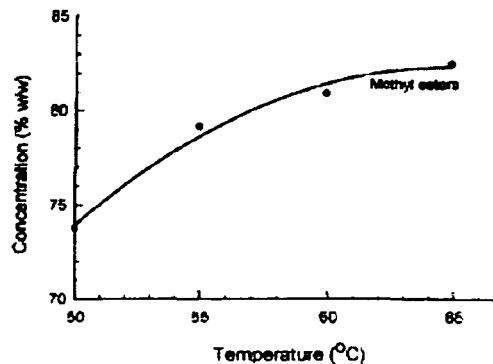
Cuando ocurre la reacción de transesterificación hay siete variables importantes que pueden afectar al rendimiento de ésta reacción.

- a) Presión de reacción.
- b) Temperatura de reacción.
- c) Relación de alcohol a aceite.
- d) Tipo de catalizador.
- e) Concentración de catalizador.
- f) Intensidad de mezclado.
- g) Pureza de los reactivos.

a) La mayoría de las reacciones batch o algunos procesos continuos se hacen a presión atmosférica. Sin embargo, el proceso Henkel<sup>[14]</sup> opera a presiones de alrededor 9000 kPa con el fin de hacer reaccionar los ácidos grasos libres y los triglicéridos al mismo tiempo, es decir llevan a cabo la esterificación y transesterificación del aceite vegetal. Para hacer el experimento más sencillo en cuanto a operación y costo se trabajará a presión atmosférica que es alrededor de 96 kPa.

b) Una de las variables más importantes para la conversión de los ésteres es la temperatura de reacción, si se trabaja a presión atmosférica la temperatura de reacción debe ser 5 °C abajo del punto de ebullición del alcohol que se está empleando. En nuestro caso utilizamos metanol el cual tiene un punto de ebullición de 67.5 @ 1 atmósfera <sup>[22]</sup> por lo que nuestra temperatura de reacción será a 60 ° C. Darnoko y Munir Cheryan<sup>[11]</sup> demostraron que entre mas alta la temperatura de reacción mejor es la conversión a ésteres.

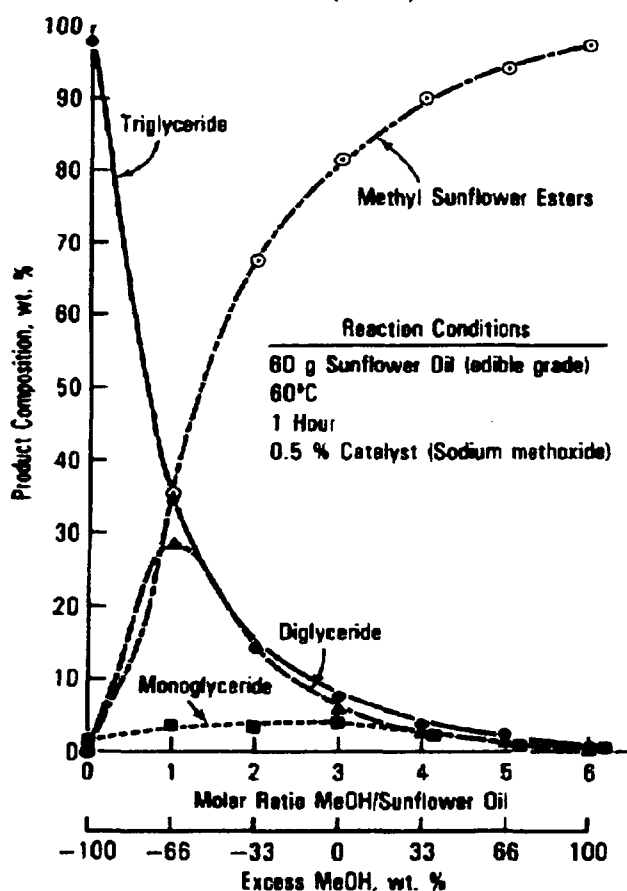
Figura 2.3.4 Porcentaje de Conversión de ésteres de aceite de palma utilizando 5% KOH como catalizador y Metanol en una relación molar 6:1 <sup>[11]</sup>.



En la figura 2.3.4 se observa que de una temperatura de reacción de 50 ° C a una de 65° C hay una diferencia de aproximadamente el 10 % peso en la concentración.

c) Aunque la relación estequiométrica indica que son 3 moles de alcohol por 1 mol de aceite; utilizando catalizador básico la conversión a ésteres con ésta relación molar es baja ya que en la transesterificación de aceite de coco la generación de glicerina es considerablemente mayor cuando se trabaja con relación molar 6:1 que cuando lo es 3:1. Si el catalizador es ácido entonces Freedman<sup>[21]</sup> sugiere trabajar con relaciones molares 30:1 para obtener buenos resultado de conversión de ésteres. De la figura 2.3.5 se aprecia que con la relación molar estequiométrica el porcentaje de conversión a ésteres es del 80 % aproximadamente y un porcentaje de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos del 8 %, 5% y 3 % respectivamente por lo que no es satisfactorio para cumplir con los estándares del Biodiesel. Por otra parte en ésta misma gráfica los % de ésteres son muy altos cuando se utiliza una relación molar alcohol-aceite 6:1 y los remanentes de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos son bastante bajos.

Figura 2.3.5 Efecto de la relación molar en una reacción de transesterificación con catalizador básico (NaOH). <sup>[21]</sup>



d.1) Cuando en la reacción de transesterificación se utiliza un catalizador ácido normalmente son ácido sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico que dan una conversión de la reacción bastante alta aún teniendo porcentajes altos de ácidos grasos libres y algo de humedad. La conversión de la reacción no solo depende del ácido sino de la cantidad presente en

la reacción. Por ejemplo, Van Gerpen<sup>[18]</sup> trabajó con ácido sulfúrico como catalizador y una relación molar de 6:1. Las cantidades de catalizador fueron 1%, 3% y 5% con un tiempo de reacción de 48 horas y las conversiones que se obtuvieron fueron del 72, 79 y 97 % respectivamente. Otro aspecto importante para esta reacción es el tipo de alcohol que se utiliza ya que, aunque sea la misma relación molar y cantidad de catalizador el porcentaje de conversión no es el mismo. Esto se puede comparar en la tabla 2.2.5 donde se muestran cuatro diferentes tipos de alcohol con sus respectivos porcentajes de conversión a ésteres.

Tabla 2.2.5 Efecto de tipo de alcohol en una reacción de transesterificación de aceite de soya con relación molar 6:1, catalizador: 3% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tiempo de reacción: 48 h. <sup>[18]</sup>

Tipo de alcohol	Temperatura de ebullición (°C)	Temperatura de reacción (°C)	Porcentaje de conversión de ésteres
Metanol	65	60	87.8
Etanol	78.5	75	95.8
2-Propanol	82.5	75	92.9
1-Butanol	117	110	92.1

d.2) Los catalizadores básicos más comunes para la reacción de transesterificación son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonatos, metóxido de sodio, etóxido de sodio, butóxido de sodio y propóxido de sodio. La reacción de transesterificación con catalizador básico es casi 4000 veces más rápida que si utilizáramos catalizador ácido en los mismos porcentajes. Cuando se utiliza catalizador básico a la hora de preparar el metóxido se tiene como subproducto agua y ésta es un problema ya que ocurre otra reacción que es la de saponificación de los ácidos grasos libres que es una reacción no deseada ya que consume al catalizador. En las figuras 2.3.6 y 2.3.7 se muestran las reacciones de saponificación para ácidos grasos y para ésteres.

Figura 2.3.6 Reacción de saponificación con ácidos grasos libres.



Figura 2.3.7 Reacción de saponificación con ésteres.

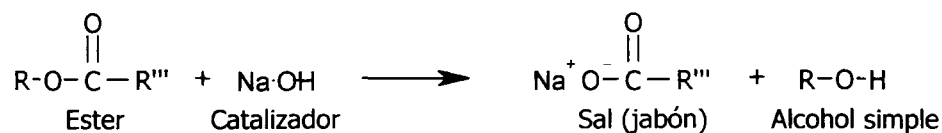
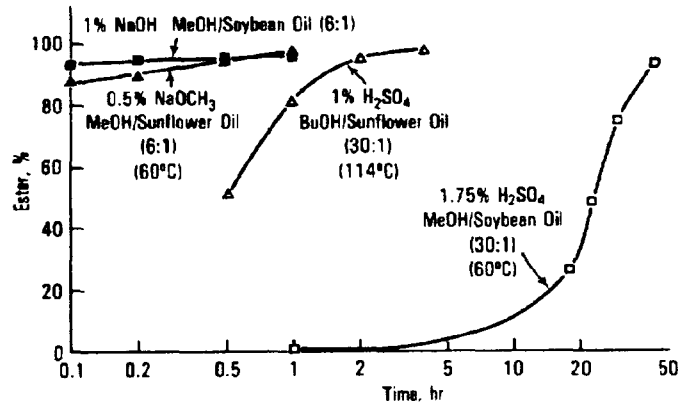


Figura 2.3.8 Comparación de relaciones molares y tiempos de reacción usando catalizador básico y catalizador ácido [21]



e) Con la intensidad del mezclado no se define claramente una velocidad de agitación en particular ya que depende mucho de la geometría del reactor, del tipo de propela y si el reactor tiene deflectores. Lo que se debe de buscar es que la mezcla sea homogénea y no generar espuma.

f) Otro de los factores que es muy importante para la reacción de transesterificación de aceites vegetales es la pureza de los reactivos. Las principales variantes que se deben cuidar en los reactivos son las siguientes:

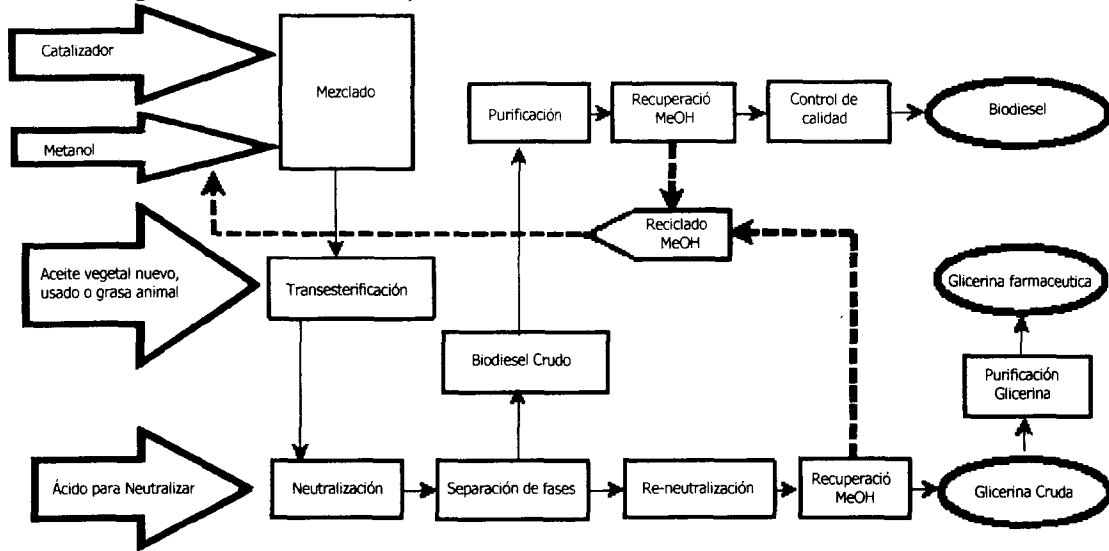
- Contenido de agua en el alcohol.
- Contenido de ácidos grasos libres en el aceite.
- Contenido de agua en el metóxido de sodio si es que se preparó a partir de hidróxido de sodio más metanol.

El contenido de agua tanto en el metanol como en el metóxido de sodio es muy importante controlarlo ya que el agua puede generar saponificación tanto en ésteres como en ácidos grasos libres consumiendo parte del catalizador que debe ocuparse en la reacción de transesterificación.

## 2.4 Procesos de Producción de Biodiesel

La mayor parte de los procesos para producir Biodiesel se basan en el proceso batch, sin embargo el diagrama de flujo que se encuentra en la figura 2.4.1 puede ser utilizado tanto para un proceso batch como para uno continuo ya que es un esquema general de los principales pasos que debe tener sin definir a detalle como debe funcionar la operación unitaria.

Figura 2.4.1 Proceso de producción de Biodiesel con catalizador básico [24]



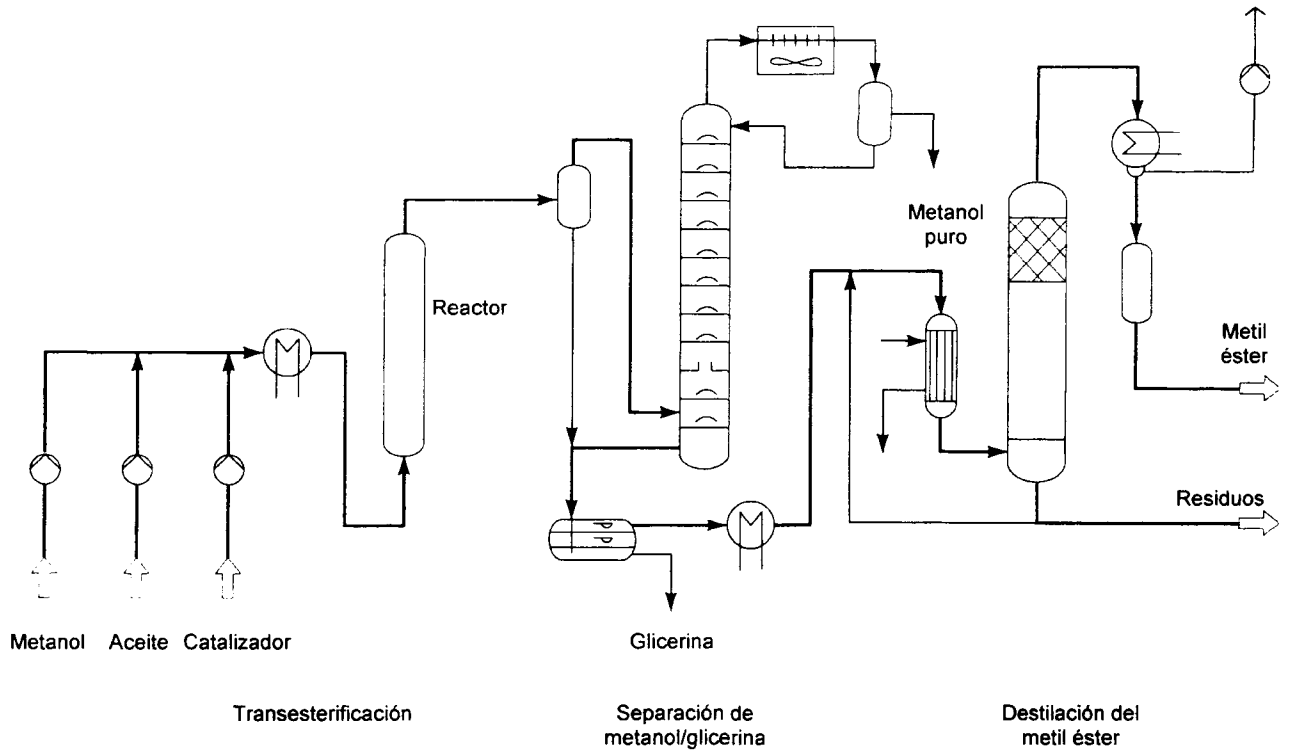
El proceso empieza preparando el metóxido con la combinación del catalizador básico y el alcohol, éste proceso de mezclado puede tomar hasta 30 minutos en lo que se disuelve completamente la base. Posteriormente, el metóxido se agrega al reactor para realizar la reacción de transesterificación. Una vez que termina la reacción se neutraliza con ácido clorhídrico o con ácido fosfórico y se pasa a un separador el cual puede ser un decantador o una centrifuga. Ya separadas las fases, la fase ligera que es el Biodiesel pasa un tanque de lavado para eliminar alcohol, sales y restos de glicerina. El agua con la que se lavó al Biodiesel pasa a un proceso que puede ser un evaporador flash o una columna de destilación para recuperar el alcohol. El Biodiesel lavado como última etapa pasa al análisis de control de calidad. La glicerina sigue un proceso similar hasta la purificación de ésta.

Cuando el aceite vegetal o grasa animal contiene un alto porcentaje de ácidos grasos libres se tiene que incluir en el proceso un pretratamiento si se va a usar reactor batch. El pretratamiento consiste en hacer una reacción de esterificación agregando catalizador ácido y alcohol. Una vez que termina la reacción de esterificación el resto del proceso de transesterificación es el mismo que ya se mencionó. Otros procesos Para la producción de metil ésteres a partir de aceites vegetales o grasas animales es el proceso Henkel<sup>[14]</sup> que se muestra en la figura 2.4.2 . Éste proceso proceso tiene la ventaja de que puede usarse como materias primas aceites vegetales sin refinar o grasas animales con un muy alto contenido de ácidos grasos libres. El proceso opera a 9000 kPa y el aceite, metanol en exceso y catalizador son calentado hasta 240 °C antes de ser alimentados al reactor. El exceso de metanol se recupera en un evaporador flash y se pasa a una columna de destilación para purificarlo. El resto de la mezcla de ésteres y glicerina entra a un separador donde se retira el 90 % de la glicerina. Posteriormente los ésteres entran a una columna de destilación para purificarlos

Otro proceso para producir metil ésteres es el proceso Lurgi<sup>[14]</sup> el cual opera a presión normal. Aquí las materias primas son aceites refinados y metanol en presencia de catalizador. La reacción se lleva a cabo en dos reactores en serie con agitación para posteriormente recuperar la glicerina en una columna de rectificación. Los metil ésteres se purifican por destilación.



Figura 2.4.2 Proceso Henkel para producción de Biodiesel, opera @ 9000 kPa y 240 °C<sub>[23]</sub>



## Capítulo 3

### 3.1 Reactor nivel laboratorio

Como primera etapa de éste proyecto se obtuvo de la bibliografía las condiciones de operación a las cuales se han hecho estudios de la reacción de transesterificación de aceites vegetales, para de ésta forma conocer los rangos de operación de ésta reacción. En el capítulo 2 se describió como afecta cada variable a la reacción de transesterificación y que rangos de operación pueden tomar. Para empezar en nivel laboratorio se determinaron en la tabla 3.1.1 rangos de operación para cada variable.

Tabla 3.1.1 Condiciones de Operación nivel laboratorio

Variable	Rango de Operación
Presión	96 kPa
Temperatura	60 ° C
% Catalizador	0.5 %, 0.6%, 0.7 %
Alcohol	Metanol 99 % Pureza
Tipo de Catalizador	Básico NaOH
% Exceso de alcohol	75 %, 100 %, 166 %
Aceite	Aceite de Soya, 0% ácidos grasos libres
Tiempo de reacción	100 minutos

Tabla 3.1.2 Propiedades físicas de los reactivos

Reactivo	Peso Molecular	Densidad
Aceite de Soya	878 gr/gr mol	0.9138 kg/l
Alcohol	32 gr/gr mol	0.7920 kg/l

Para hacer el cálculo del peso molecular del aceite de soya se tomó la composición de éste aceite de la tabla 2.2.2 y posteriormente se consideraron triglicéridos simples con el porcentaje de cada ácido graso. La densidad se calculó a 21 ° C con un picnómetro y una balanza analítica.

Con los datos de la tabla 3.1.1 y las densidades y pesos moleculares de la tabla 3.1.2 se obtuvieron las cantidades de la tabla 3.1.3. Estas cantidades servirán para hacer diferentes experimentos para posteriormente analizar el porcentaje de conversión de monoglicéridos.

Tabla 3.1.3 Matriz de experimentos.

Catalizador	% Exceso de Alcohol		
	75	100	166
0.5	BL75-05	BL100-05	BL166-05
	NaOH: 2.5	NaOH: 2.5	NaOH: 2.5
	MeOH: 110.4	MeOH: 126.1	MeOH: 167.8
0.6	Aceite: 500	Aceite: 500	Aceite: 500
	BL75-06	BL100-06	BL166-06
	NaOH: 0.3	NaOH: 0.3	NaOH: 0.3
0.7	MeOH: 110.4	MeOH: 126.1	MeOH: 167.8
	Aceite: 500	Aceite: 500	Aceite: 500
	BL75-07	BL100-07	BL166-07
0.7	NaOH: 3.5	NaOH: 3.5	NaOH: 3.5
	MeOH: 110.4	MeOH: 126.1	MeOH: 167.8
	Aceite: 500	Aceite: 500	Aceite: 500

NaOH [≡]gr, MeOH [≡] mL, Aceite [≡]mL

Para hacer cada uno de los experimentos de la tabla 3.1.3 se hizo el siguiente protocolo para que todas las muestras estuvieran a las mismas condiciones.

1. Medir la cantidad necesaria de alcohol en una probeta de 250 ml limpia y seca y posteriormente verterlo en un vaso de precipitado de 400 ml limpio y seco también.
2. Pesar la cantidad indicada en la tabla 3.1.3 de NaOH en un vidrio de reloj limpio y seco y pasarlo rápidamente al vaso de precipitado que contiene el alcohol. Ésta operación debe ser rápida ya que el NaOH es hidroscópico y el agua que pueda absorber desfavorece la reacción.
3. Agitar el vaso de precipitado que contiene NaOH y Metanol hasta que las lentejas del catalizador desaparezcan y se vea una solución blanquecina.
4. Medir la cantidad de aceite indicada en la tabla 3.1.3 en una probeta de 500 ml y verter en el reactor, prender el agitador y el controlador de temperatura y dejar el "set-point" en 60 ° C . Esperar a que el aceite llegue a ésta temperatura.
5. Cuando la solución de metóxido de sodio ya esté lista verterla en el reactor, subir el "set point" de temperatura a 65 ° C por un minuto para compensar la caída de temperatura ya que el alcohol hace que el aceite baje hasta 55 ° C, después del minuto regresar el "set point" a 60 ° C.
6. Esperar los 100 minutos de reacción cuidando que la agitación no haga espuma, de ser así bajar un poco la velocidad de agitación.
7. Después de pasados los 100 minutos desconectar el controlador de temperatura y el agitador, quitar la base del agitador y pasar la solución a un embudo de separación y dejar reposar 30 minutos para que decante la glicerina.
8. Una vez decantada la glicerina medir la cantidad de la solución de Biodiesel y alcohol que quedó para saber el volumen que se va a neutralizar.
9. Volver a pasar al embudo de separación la solución de Biodiesel y alcohol y agregar los mililitros necesarios de ácido clorhídrico 0.6 N, agitar un poco para neutralizar bien y dejar 5 minutos a que se separen las fases para posteriormente decantar el agua con restos de sal resultantes de la neutralización.
10. Una vez ya decantada la glicerina y neutralizada la solución de Biodiesel y alcohol lavar 4 veces con 500 ml de agua destilada tibia ( a 45 ° C aproximadamente). Para lavar se utiliza el embudo de separación el cual tiene el Biodiesel con restos de alcohol y se agrega el agua de manera suave para que no se genere espuma ni mucha turbidez, se deja reposar 5 minutos y se decanta. Repetir éste experimento de lavado 3 veces más.
11. Después del cuarto lavado dejar reposar una hora para posteriormente tomar 150 ml de muestra en un recipiente de plástico con tapa roscada y etiquetar con las condiciones del experimento, para posteriormente ser analizada.
12. Ejemplo de etiquetado **BL75-05**, éste experimento es el primer cuadro (superior izquierdo) de la matriz de experimentos y significa: BL Biodiesel de aceite Limpio y nuevo, **75** quiere decir que contiene 75 % de exceso en alcohol y **-05** que contiene el 5 % del volumen del aceite en catalizador.

Una vez hechos todos los experimentos de la tabla 3.1.3 se decide en base a resultados cuál reacción monitorear en intervalos de tiempo para poder hacer los cálculos de la cinética de la reacción.

Intervalos de medición : 1,3,5,7,9,13,20,40,60,80 minutos

Volumen de muestra: : 2.15 ml

Ácido para neutralizar : 0.5 ml

Las muestras tomadas se depositan en tubos de ensayo de 10 ml y se centrifugan a 3000 RPM 's durante 3 minutos para separar las sales.

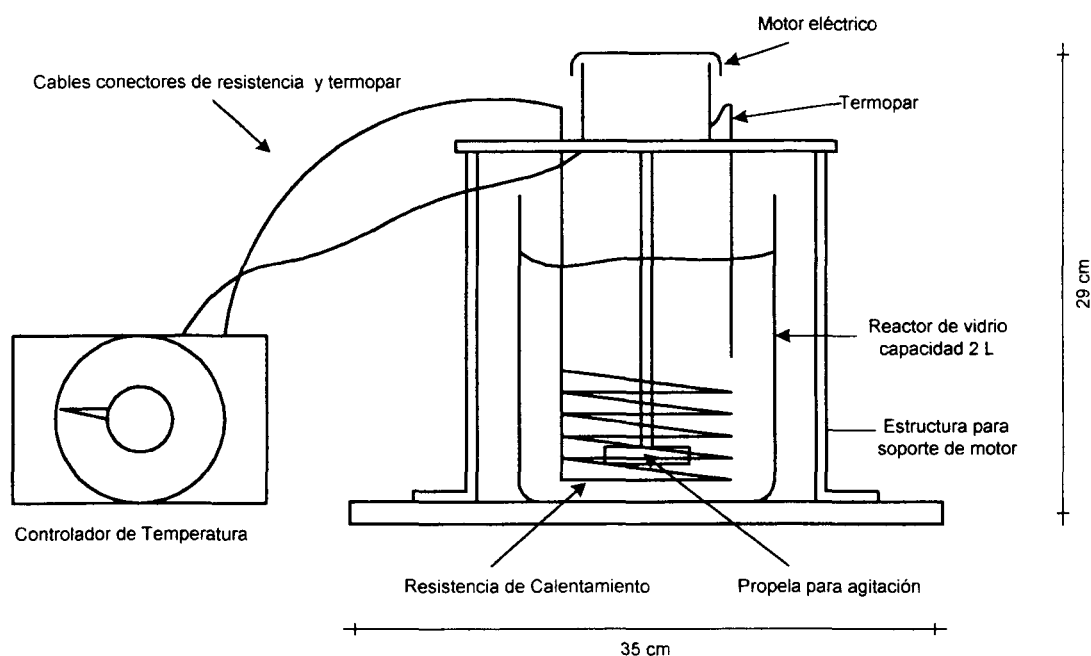
### 3.2 Descripción del equipo nivel laboratorio

La reacción de transesterificación de aceite vegetal de soya con catalizador básico se llevó a cabo en el reactor que se construyó para éste propósito el cual se describe a continuación.

Especificaciones de del reactor nivel laboratorio

- Recipiente del reactor de vidrio marca PIREX con pared doble para temperaturas de hasta 400 °C y capacidad de 2 Litros.
- Motor de 0.10 kW de corriente alterna y 127 V.
- Resistencia eléctrica de 1 kW inmersa en forma de serpentín.
- Controlador de temperatura análogo marca ATTO de +/- 0.2 ° C de 127 Volts para termopar J.

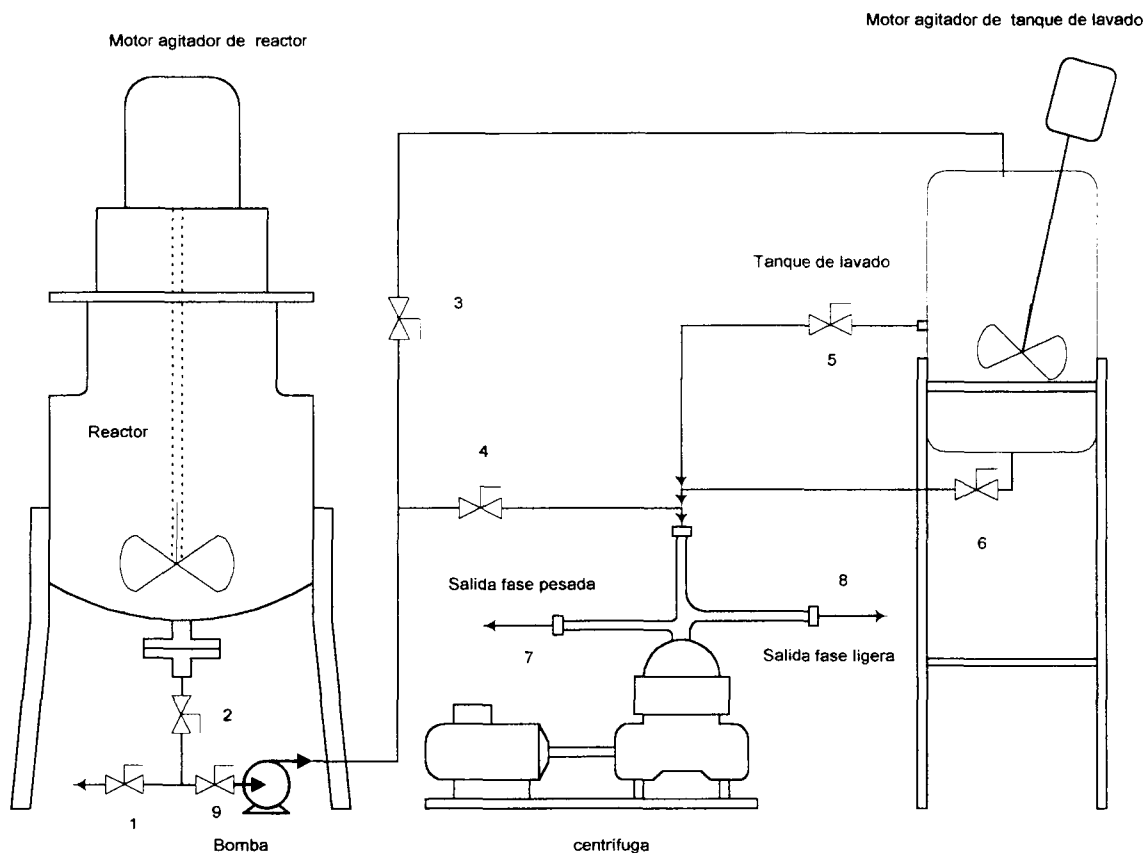
Figura 3.2.1 Reactor de Vidrio nivel laboratorio



### 3.3 Reactor nivel planta pre-piloto

Una vez que se determinó que el protocolo para producir Biodiesel en nivel laboratorio, reactor de 2 litros, funcionaba bien se subió la escala a un reactor de 40 litros aproximadamente para repetir la experimentación y saber si no hay mucho cambio en las principales variables al cambia de escala.

Figura 3.3.1 Reactor planta pre-piloto



Reactor	:Capacidad de 40 litros con chaqueta de calentamiento por vapor.
Bomba	:Bomba de transferencia de ¼ HP @ 3600 RPM 40 LPM max.
Centrífuga	:Marca Wesfalia de 140 L/h.
Tanque Lavado	:Tanque de polietileno de 100 L.

Con ésta escala de reactor para producir 20 litros de Biodiesel la principal modificación fue que ahora se utiliza una centrífuga para retirar glicerina y para retirar agua después de los lavados, la manera de operar es de la siguiente forma:

1. Llenar el reactor con los 20 litros de aceite y abrir la válvula de vapor para calentar, como no hay controlador de temperatura hay que abrir por intervalos cortos e ir checando el display de temperatura hasta llegar a los 60 ° C. La capacitancia del reactor es muy alta por lo que una vez que se llegue a la temperatura deseada cerrar la válvula de vapor y revisar cada 15 minutos que no haya bajado, si en 15 minutos baja 0.3 ° C solo hay que abrir media válvula y volver a cerrar rápidamente.
2. Agregar el metóxido de sodio y tapan la brida de entrada al reactor para evitar evaporación del alcohol.
3. Una vez terminada la reacción esperar 30 minutos y decantar la glicerina por la parte de abajo del reactor (válvulas 1, 2 y 9), cuando al estar decantando la glicerina ya se vea la fase ligera que es el Biodiesel mas metanol cerrar esta válvula (1) y prender la bomba de transferencia para pasar al tanque de lavado ( abrir válvulas 9 y 3).

4. En el tanque de lavado neutralizar la solución con ácido clorhídrico.
5. Una vez neutralizada la solución de Biodiesel prender la centrífuga para retirar los restos de glicerina, sales y agua ( abrir válvula 6).
6. Volver a depositar el Biodiesel neutralizado y centrifugado en el tanque de lavado para lavar con agua tibia (aproximadamente a 45 ° C).
7. Agregar agua hasta que el nivel de ésta esté a la altura de la válvula que el tanque de lavado tiene por un costado (válvula 5), prender el agitador por 10 minutos, apagarlo y dejar 5 minutos a que las fases se separen por gravedad.
8. Prender la centrífuga nuevamente y abrir la válvula que el tanque de lavado tiene por un costado (5) para dejar pasar al Biodiesel y retirar el agua que éste se pudiera llevar, repetir los últimos dos pasos (8 y 9) una vez más.

Cuando se utiliza la centrífuga es necesario poner recipientes de 20 litros en cada una de las descargas de fase ligera como de fase pesada para que no se tire al suelo. Si se tiene un tanque de almacenamiento para producto centrifugado se puede poner la descarga de la centrífuga en fase ligera a éste tanque ya que la centrífuga da una carga en altura de 1.5 metros aproximadamente. Para controlar el agitador del tanque de lavado se hace mediante un variac que es un transformador variable y el voltaje recomendado para que la agitación no sea tan brusca es de 10 volts, de ésta manera no se genera tanta espuma ni se emulsifica el Biodiesel con el agua.

### 3.4 Técnica para la determinación de Mono- , Di- y Triglicéridos con cromatografía de gases.

Para analizar glicerina y monoglicéridos se utilizó el ASTM D 6584 – 00 " Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esteres by Gas Chromatography"<sup>[25]</sup> como guía debido a que por cuestiones de configuración del cromatógrafo no podemos seguir todas las especificaciones que marca ésta norma.

El equipo que se utiliza es un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3300 de inyección manual equipado con puerto de inyección para columna empacada y megaboro, detector FID y TCD. Este cromatógrafo opera con la columna descrita en la tabla 3.4.1 y el método de la Tabla 3.4.2.<sup>[25]</sup>

Tabla 3.4.1 Columna cromatográfica para detectar glicérina y monoglicéridos

Marca de columna	Perkin Elmer
Fase estacionaria	5 % Fenilpolidimetilsiloxano de fase cruzada
Longitud de la columna	15 m
Diámetro de la columna	0.53 mm
Grosor de la película estacionaria	1 µm

Tabla 3.4.2 Método de operación del cromatógrafo<sup>[25]</sup>

Programación de la Columna		
Temperatura de inicio	50 °C	" Stand by" 1 minuto
Rampa 1	15°/min hasta 180 °C	" Stand by" 0 minutos
Rampa 2	7°C/min hasta 230 °C	" Stand by" 0 minutos
Rampa 3	30°C/min hasta 305	" Stand by" 8 minutos

Una vez que ya se tiene instalada la columna y programado el método de la tabla 3.4.2 acondicionar el equipo con las temperaturas, presiones y flujos de la tabla 3.4.3. Es importante indicar que no se debe encender el cromatógrafo si no se tiene flujo de gas de acarreo por la columna.

Tabla 3.4.3 Condiciones de operación del cromatógrafo<sup>[25]</sup>

<b>Inyección de muestra 1 µL</b>		
<b>Detector</b>		
Tipo	FID	
Temperatura	305 °C	
<b>Gas de acarreo</b>		
Tipo	Nitrógeno @ 80 psia	Grado 5 Ultra Pureza ONU 1066
Flujo	5 mL/min	
<b>Gases Detector</b>		
Tipo	FID	
Gas flama	Aire @ 60 psia	Grado 0 Ultra seco ONU 1002
Gas flama	Hidrógeno @ 40 psia	Grado 5 Ultra Pureza ONU 1049

Para prepara las soluciones "stock" y soluciones estándar se utilizaron los compuestos de las tablas 3.4.4 y 3.4.5. Todos estos compuestos son grado reactivo para cromatografía de gases con 99 % pureza o mayor de la marca Sigma-Aldrich.

Tabla 3.4.4 Solventes y agente derivatizante.

Compuesto	CAS No.
MSTFA (N-Metil-Ntrimetilsilitrifluoracetmida)	[24589-78-4]
n-Heptano (Solvente)	[142-82-5]
Piridina	[110-86-1]

Las soluciones "stock" se preparan pesando las cantidades de la tabla 3.4.5 de cada compuesto directamente en un matraz de aforación con + - 0.1 mg. Aforar a la cantidad de mililitros indicada en ésta misma tabla.

Tabla 3.4.5 Compuestos para soluciones stock<sup>[25]</sup>

Compuesto	CAS No.	Masa Aproximada (mg)	Matraz de Aforación (mL)
Glicerina	[56-81-5]	25	50
1-Mono[ <i>cis</i> -9-octadecanoil]-rac-glicerol (monoolein)	[111-03-5]	50	10
1,3-Di[ <i>cis</i> -octadecanoil] glicerol (diolein)	[2465-32-9]	50	10
1,2,3-Tri[ <i>cis</i> -octadecanoil] glicerol (triolein)	[122-32-7]	50	10
(S)-(-)-1,2,4-Butanotriol Estandar Interno 1	[42890-76-6]	25	25
1,2,3-Tridecanoliglicerol (tricaprin) Estandar Interno 2	[621-7-6]	80	10

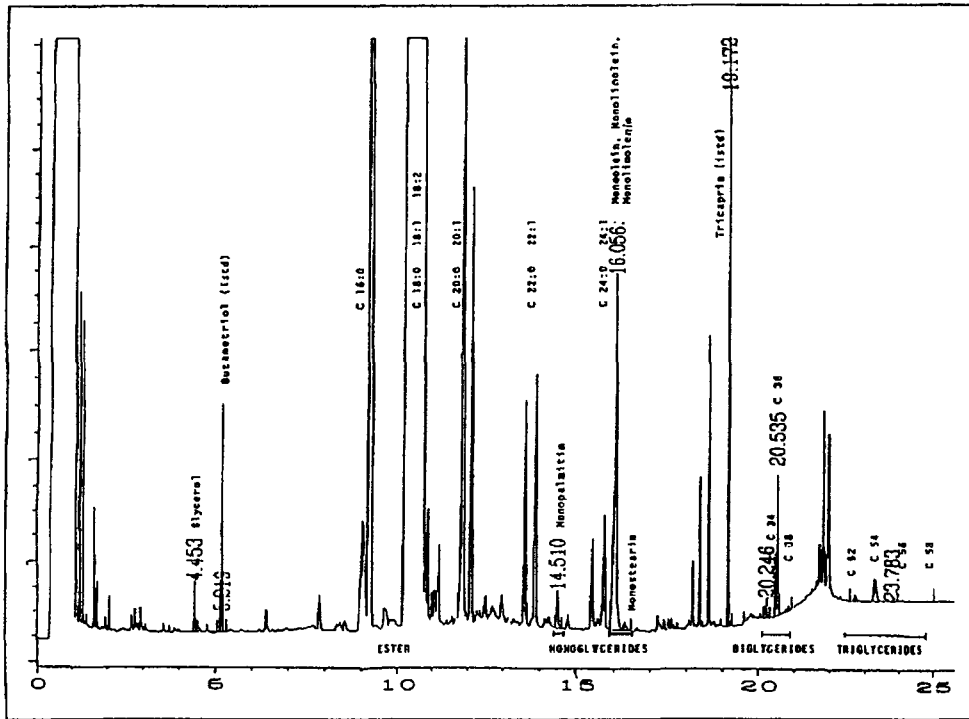
De las soluciones "stock" que se prepararon utilizando la talba 3.4.5 ahora se preparan las soluciones. En un matraz de 10 ml de tapa con rosca agregar, de las soluciones stock, los microlitros de cada uno de los compuestos de la tabla 3.3.6. Agregar 100 microlitros del agente derivatizante MSTFA y agitar por un momento para después dejar reposar de 15 a 20 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 3.4.6 Microlitros necesarios para preparar soluciones estándar<sup>[25]</sup>.

μL de Solución Stock del Estandar	1	2	3	4	5
Glicerina	10	30	50	70	100
Monooleina	20	50	100	150	200
Dioleina	10	20	40	70	100
Trioleina	10	20	40	70	100
Butanortiol	100	100	100	100	100
Tricaprina	100	100	100	100	100

Una vez ya preparadas las soluciones estándar inyectar con una jeringa de 10 μL o más pequeña (5 o 1 μL) y aguja para inyección en columna (10 cm) la cantidad de 1 μL y esperar la corrida hasta obtener el cromatograma correspondiente. La identificación de los picos se puede hacer tomando como guía el cromatograma de la figura 3.4.1.

Figura 3.4.1 Cromatograma B-100 para identificar estándares externos, estándares internos y metil ésteres <sup>[25]</sup>



Una vez identificados los picos y obtenida el área de cada uno se realiza la estandarización del equipo obteniendo la relación de respuesta y la relación de cantidades para cada compuesto.

$$\text{Relación de respuesta } r_{sp_i} = \frac{A_{\text{compuesto } i}}{A_{\text{estandar Interno}}} \quad \text{donde } A [\equiv] \text{ Área} \quad \text{Ec. 3.4.1}$$



Relación de cantidades  $amt_i = \frac{W_{\text{compuesto } i}}{W_{\text{estandar interno}}}$  donde  $W [\equiv]$  Peso en mg Ec. 3.4.2

Hacer un gráfico de  $rsp_i$  en el eje de las Y y  $amt_i$  en el eje de las X para obtener la pendiente y el intercepto que servirán para hacer la curva de calibración que es la ecuación Ec. 3.4.3.

$$\frac{W_x}{W_{ei}} = a_x \left( \frac{A_x}{A_{ei}} \right) + b_x \quad \text{Ec. 3.4.3}$$

donde  $a_x$  es la pendiente y  $b_x$  el intercepto. El factor de correlación  $r^2$  debe ser superior o igual a 0.99.

Una vez obtenidos la pendiente y el intercepto para la glicerina y monoglicéridos se calcula el porcentaje peso de cada uno de estos con las ecuaciones Ec. 3.4.4, Ec. 3.4.5 y Ec. 3.4.6.

Ecuación para conocer % Peso de glicerina en una muestra<sup>[25]</sup>

$$G = \left( a_g \left( \frac{A_g}{A_{ei1}} \right) + b_g \right) \left( \frac{100}{W_m} \right) W_{ei1} \quad G \equiv \% \text{Peso de Glicerina} \quad \text{Ec. 3.4.4}$$

$a_g$  Pendiente curva de calibración de glicerina.

$A_g$  Área de la glicerina en la muestra.

$A_{ei1}$  Área del Butanotriol en la muestra.

$b_g$  Intercepto de la glicerina en la curva de calibración.

$W_m$  Masa de la muestra.

$W_{es1}$  Masa del estándar interno en la muestra.

Ecuación para conocer % Peso de monoglicéridos en una muestra<sup>[25]</sup>

$$MG = \left( a_{mg} \left( \frac{A_{mg}}{A_{ei2}} \right) + b_{mg} \right) \left( \frac{100}{W_m} \right) W_{ei2} \quad MG \equiv \% \text{Peso de Glicerina} \quad \text{Ec. 3.4.5}$$

$a_{mg}$  Pendiente curva de calibración de glicerina.

$A_{mg}$  Área de la glicerina en la muestra.

$A_{ei2}$  Área del Butanotriol en la muestra.

$b_{mg}$  Intercepto de la glicerina en la curva de calibración.

$W_m$  Masa de la muestra.

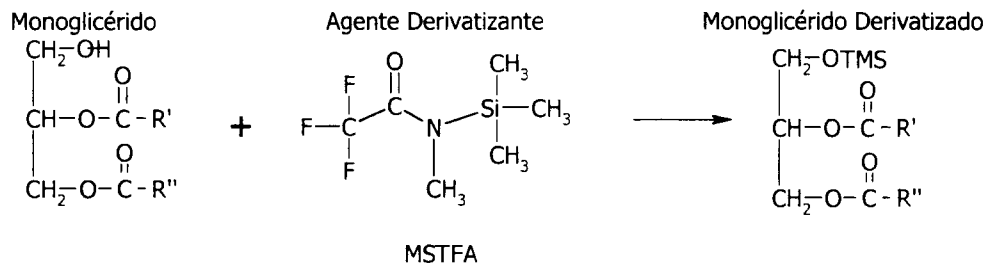
$W_{es2}$  Masa del estándar interno en la muestra.

$$MG = 0.2591 \sum MG \quad \text{Ec. 3.4.6}$$

Un aspecto que es importante mencionar y que se utiliza en esta técnica es la derivatización de los glicéridos. Esta derivatización hace que las moléculas de peso molecular alto sean menos polares, por lo tanto más volátiles y térmicamente más estables lo que en cromatografía es importante para poder tener tiempos de retención en la columna más cortos. La derivatización se utiliza en compuestos que tienen el grupo hidroxilo, carboxilo, aminas y fosfatos. El agente

derivatizante más comúnmente usado en cromatografía es el TriMetilSilicio y la reacción es la de la figura 3.4.2.

Figura 3.4.2 Reacción de derivatización con MSTFA.



### 3.5 Identificación y cuantificación de metil ésteres de aceites vegetales por cromatografía de gases.

Para identificar y cuantificar los ésteres productos de la reacción de transesterificación del aceite vegetal y metanol se utilizó como guía el ASTM 6584 y ANALYTICAL METHODOLOGIES FOR THE DETERMINATION OF BIODIESEL ESTER PURITY - DETERMINATION OF TOTAL METHYL ESTERS<sup>[15]</sup>.

Se prepararon muestras de mezclas de estándares a partir de estándares puros, para usarse como estándares externos para identificar y cuantificar ésteres en el biodiesel. Los estándares de ésteres de la tabla 3.5.1 fueron comprados en Sigma-Aldrich y tienen una pureza de 99 % o mayor.

Tabla 3.5.1 Estándares externos para identificar y cuantificar metil ésteres.

Éster de ácido graso	CAS No.
Metil Palmitato	[112-39-0]
Metil Stearato	[112-61-8]
Metil Oleato	[112-62-9]
Metil Linoleato	[112-63-0]
Metil Linolenato	[301-00-8]

Para preparar las mezclas primero se preparó una solución de cada estándar por separado poniendo 100 mg de cada éster en su respectivo matraz de aforación de 10 mL y se aforó con heptano. Cada muestra tiene una concentración de 10 mg/mL.

De cada una de estas soluciones de estándares puros se tomó 1 mL y se puso en un matraz de aforación de 10 mL mezclándolos y aforando nuevamente a 10 mL con heptano. La mezcla de ésteres tiene una concentración de 1 mg/mL.

De la solución de estándares que contiene la mezcla de ésteres a concentración de 1 mg/mL se toma 1 mL y se vuelve a aforar con heptano a 10 mL para generar otra solución con concentración de 0.1 mg/mL y de ésta última se vuelve a repetir este paso para generar otra solución de mezcla de estándares de 0.01 mg/mL.

Una cuarta solución de mezcla de estándares se prepara agregando a los matraces de aforación de 10 mL 50 mg de cada éster puro y aforándolo a 10 mL generando una concentración de 5 mg/mL, de aquí se toma 1 mL de cada estándar y se pone en el matraz de aforación para mezclas de estándares y se vuelve a aforar a 10 mL dando una concentración final de 0.5 mg/mL. El total de concentraciones que se van a utilizar son las que se marcan en la tabla 3.5.2

Tabla 3.5.2 Concentraciones de mezclas de ésteres de ácidos grasos para usarse como estándares

1.0 mg/mL
0.5 mg/mL
0.1 mg/mL
0.01 mg/mL

Si utilizamos una columna cromatográfica de media a baja polaridad como la FFAP (Free fatty acid phase) o una PGBP (Polyethylene glycol bound phase) podemos obtener un cromatograma como el de la figura 3.5.1 donde los ésteres de cadena de 18:0, 18:1 y 18:2 carbonos aparecen por separado. Si la columna es altamente polar como la 5% Fenilpolidimetilsiloxano estos tres ésteres se pueden cuantificar en un solo pico como aparecen en la figura 3.3.1.

Para cuantificar los ésteres con columna altamente polar se grafican las concentraciones de la tabla 3.5.2 en el eje X con sus respectivas áreas en el eje Y y se ajustan a una línea recta con intercepto cero para posteriormente utilizar las ecuaciones Ec. 3.5.1, 3.5.2 y 3.5.3. Como se utiliza una columna altamente polar los picos de los ésteres Estearato, Oleato y Linoleato saldrán empalmados y por ésta razón para estos ésteres es que se utiliza una sola ecuación para calibración.

Ecuación para conocer % peso del éster metil palmitato en una muestra.

$$\%MEP = \left( \frac{A_p}{a_p} \right) 100 \quad \%MEP [\equiv] \text{Porcentaje peso} \quad \text{Ec. 3.5.1}$$

Donde

$a_p$  Pendiente de la línea recta de la calibración del éster metil palmitato

$A_p$  Área del pico del éster metil palmitato.

Ecuación para conocer % peso de los ésteres metil stearato, oleato y linoleato en una muestra.

$$\%MESOL = \left( \frac{A_{SOL}}{a_{SOL}} \right) 100 \quad \%MESOL [\equiv] \text{Porcentaje peso} \quad \text{Ec. 3.5.2}$$

$a_{SOL}$  Pendiente de la línea recta de la calibración de los ésteres metil stearato-oleato-linoleato

$A_{SOL}$  Área del pico de los ésteres metil stearato-oleato-linoleato.

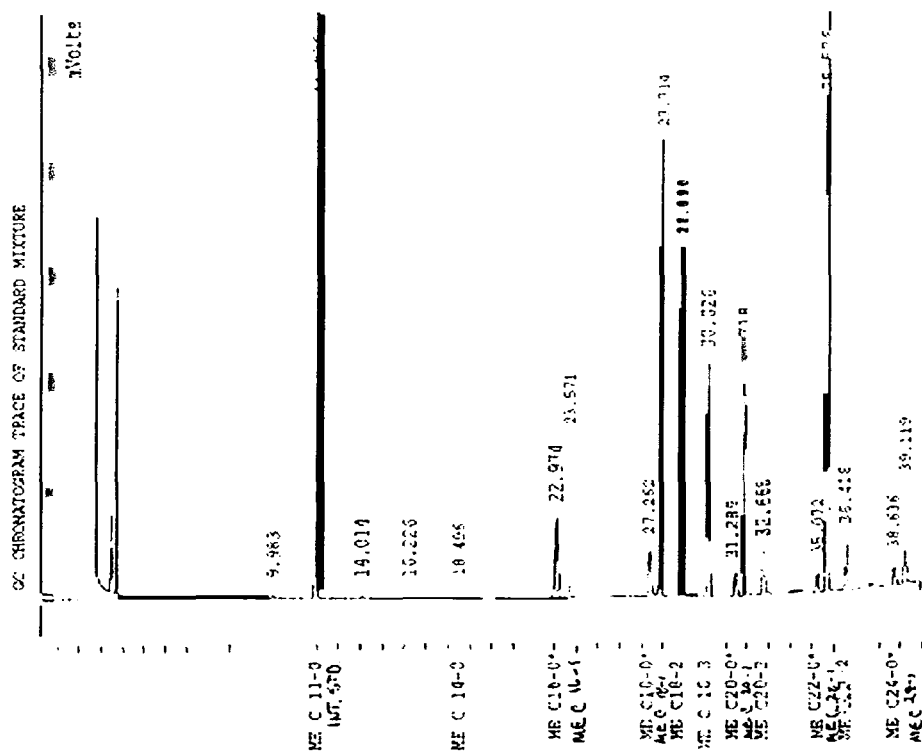
Ecuación para conocer % peso del éster metil linolenato en una muestra.

$$\%MEL = \left( \frac{A_L}{a_L} \right) 100 \quad \%MEL [\equiv] \text{Porcentaje peso} \quad \text{Ec. 3.5.3}$$

$a_L$  Pendiente de la línea recta de la calibración del éster metil linolenato

$A_L$  Área del pico del éster metil linolenato.

Figura 3.5.1 Cromatograma para identificar metil ésteres de aceite vegetal en columna PGBP<sub>[15]</sub>.



Para cuantificar el porcentaje de cada éster en las muestras de Biodiesel se instaló la columna megaboro de la tabla 3.5.3 y las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las de la tabla 3.5.4 y 3.5.5

Tabla 3.5.3 Columna cromatográfica para detectar ésteres por separado.

Marca de columna	Perkin Elmer
Fase estacionaria	Free fatty acid phase
Longitud de la columna	30 m
Diámetro de la columna	0.53 mm
Grosor de la película estacionaria	1 µm

Tabla 3.5.4 Método de operación del cromatógrafo<sub>[15]</sub>.

Programación de la Columna		
Temperatura de inicio	40 °C	0 minutos
Rampa 1	15°/min hasta 120 °C	0 minutos
Rampa 2	4°C/min hasta 250 °C	2 minutos

Tabla 3.5.6 Condiciones de Operación del cromatógrafo

<b>Inyección de muestra 1 <math>\mu</math>L</b>		
<b>Detector</b>		
Tipo	FID	
Temperatura	250 °C	
<b>Gas de acarreo</b>		
Tipo	Nitrógeno @ 80 psia	Grado 5 Ultra Pureza ONU 1066
Flujo	5 mL/min	
<b>Gases Detector</b>		
Tipo	FID	
Gas flama	Aire @ 60 psia	Grado 0 Ultra seco ONU 1002
Gas flama	Hidrógeno @ 40 psia	Grado 5 Ultra Pureza ONU 1049

### 3.6 Fuentes de error en la técnica de cromatografía de gases.

Aunque la cromatografía es una técnica analítica muy precisa las fuentes de error pueden ser muchas ya que el cromatógrafo es un instrumento muy sensible a las condiciones atmosféricas, a la forma en que se maneja, al cambio repentino de sus variables y al desgaste natural de sus instrumentos o consumo de sus materias primas. Por estas razones se tomaron algunas medidas preventivas para trabajar de la manera más uniforme posible.

Medidas preventivas para reducir fuentes de error en análisis de cromatografía cuando el uso del equipo es continuo.

- a) Fijar la presión de salida de los gases hasta que en la entrada del cromatógrafo marque la presión requerida y no mover a menos que ésta caiga por el consumo del gas. El control de los gases para abrir y cerrar debe ser de una válvula "On-Off" que esté a la entrada del cromatógrafo.
- b) Una vez que se hayan fijado los flujo de gas de acarreo y "Make-up" no mover a menos que se tenga un medidor de flujo digital, de preferencia revisar solamente la cantidad de gas que está pasando por el equipo.
- c) Cuando la inyección es manual cambiar la "Septa" del puerto de inyección cada 50 inyecciones, esto ayudará a que la fuga de gas de acarreo sea mínima.
- d) Al instalar una columna nueva acondicionarla dejándola en el horno 30 ° debajo de su temperatura límite superior de operación y desconectada de la parte del detector. Ésta operación debe durar al menos 12 horas continuas.
- e) Revisar de manera continua fugas de gas en los insertos de la columna tanto en el inserto del puerto de inyección como en el inserto de la entrada al detector.
- f) Prender el cromatógrafo al menos 4 horas antes de empezar a inyectar muestras.
- g) Inyectar solvente al menos cada 3 inyecciones de muestras para limpiar la columna.
- h) Lavar la jeringa 4 veces con solvente cada que se va a inyectar una muestra.
- i) Cuando la inyección es manual tratar de inyectar siempre de la misma manera tomando patrones de referencia como posición de la jeringa, velocidad para insertar o rapidez con la que se optime el embolo de la jeringa.
- j) Al preparar las soluciones stock y las soluciones estándares utilizar micro pipetas para no contaminar las muestras.

- k) Ser pacientes para pesar con exactitud en la balanza analítica.
- l) Cuando se requieres concentraciones muy pequeñas primero preparar una concentración alta múltiplo de la que se desea para posteriormente aforando llegar a la que se desea.

Para cuantificar el error de una manera más objetiva en los resultados de la cromatografía se tomó, de los cromatogramas, el área del butanotriol y del Tricaprin que son los estándares internos para calcular la desviación estándar y el promedio de estos valores y con estos dos valores calcular un margen de error con la ecuación Ec 3.6.1.

$$\% \text{ Error} = \left[ \frac{\text{Desviación estandar de las muestras}}{\text{Promedio de las muestras}} \right] \cdot 100$$

Ec. 3.6.1

## Capítulo 4

### 4.1 Reacción química

Una reacción química es un proceso en el que unas especies químicas denominadas reactivos pierden su identidad para convertirse en otras que se denominan productos de la reacción [10]. Generalmente las reacciones químicas se expresan mediante una ecuación la cual tiene la siguiente forma



donde los coeficientes  $a, b, c, d, \dots$  representan los coeficientes estequiométricos del reactivo  $A, B, C, D, \dots$  respectivamente.

Las reacciones químicas pueden clasificarse en diferentes grupos:

Reacciones Homogéneas:	Ocurren en una sola fase.
Reacciones Heterogéneas:	Ocurren en dos o más fases.
Reacciones Elementales:	Interacción de reactivos en una sola etapa.
Reacciones no elementales:	Interacción de reactivos en dos o más etapas.
Reacciones Reversibles:	Ocurre en los dos sentidos de la ecuación.
Reacciones Irreversibles:	Ocurre en un solo sentido de la ecuación.

### 4.2 Velocidad de la reacción

Cuando hablamos de la velocidad de la reacción o del avance de la reacción nos referimos a cuanta masa de una especie (reactivo A por ejemplo) se están convirtiendo en productos.

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{cambio de masa en reactivos o productos}}{\text{tiempo} \cdot \text{volumen de la reacción}}$$

la velocidad de la reacción específica normalmente se representa con la letra  $r$  y se expresa en forma diferencial.

$$r = \frac{dN}{dt} \frac{1}{V} \quad \text{donde } N \text{ son moles, } t \text{ es tiempo y } V \text{ es volumen.} \quad \text{Ec. 4.2.1}$$

Si el volumen de la mezcla reactante no cambia o se puede despreciar el cambio de volumen, entonces la ecuación Ec. 4.2.1 se puede escribir de la forma de la ecuación Ec. 4.2.1.

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{d(N/V)}{dt} \quad \text{donde } C \text{ es la concentración de una de las especies.} \quad \text{Ec. 4.2.2}$$

### 4.3 Ecuación cinética

Para poder definir la ecuación cinética de una reacción primero tenemos que definir parámetros que afectan a la reacción, tales como temperatura, presión total, concentración de los reactivos o composición. La forma más sencilla en la que podemos definir la ecuación cinética de la reacción es en función de la temperatura y de las concentraciones, si tomamos como ejemplo la reacción de la ecuación Ec. 4.1.1 su cinética en base el reactivo A sería:

$$-r = [k(T)][f(C_A, C_B, \dots)] \quad \text{Ec. 4.3.1}$$

Donde tenemos una constante k que depende de la temperatura y una función que depende de las concentraciones de los reactivos, de los productos o de ambos.

Basados en la ley de acción de las masas, de la reacción de la ecuación Ec. 4.1.1 se puede escribir su ecuación de cinética de la forma de la ecuación Ec. 4.3.2. Considerándola una reacción irreversible, es decir, solo ocurre de derecha a izquierda.

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -kC_A^a C_B^b \quad \text{Ec. 4.3.2}$$

Ahora considerando la reacción de la ecuación Ec. 4.1.1 reversible obtenemos la ecuación cinética Ec. 4.3.3.

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = \text{Reacción de Derecha a Izquierda} + \text{Reacción de Izquierda a Derecha}$$

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_{DI} C_A^a C_B^b + k_{ID} C_C^c C_D^d \quad \text{Ec. 4.3.3}$$

El signo negativo (-) que multiplica a las concentraciones de los reactivos en la ecuación Ec. 4.3.3 indica que estos están desapareciendo y el signo positivo (+) que multiplica a las concentraciones de los productos indica que estos están apareciendo.

Cuando en una reacción reversible las dos velocidades de reacción son iguales entonces decimos que la reacción alcanzó el equilibrio y se puede expresar de la forma de la ecuación Ec. 4.3.4.

$$k_{DI} C_A^a C_B^b = k_{ID} C_C^c C_D^d \quad \text{Ec. 4.3.4}$$

El subíndice ID significan que la reacción es en sentido de Izquierda a Derecha en la ecuación de la reacción. El subíndice DI significan que la reacción es en sentido de Derecha a Izquierda en la ecuación de la reacción.

La ecuación Ec. 4.3.4 es un reacomodo en la ecuación Ec. 4.3.3 para definir una nueva constante que es la constante de equilibrio y se expresa como la ecuación 4.3.5.

$$\frac{k_{DI}}{k_{ID}} = \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d} \quad \text{Ec. 4.3.4}$$

$$K_{eq} = \left( \frac{k_{DI}}{k_{ID}} \right) \quad \text{Ec. 4.3.5}$$

Con esta teoría de acción de las masas se puede definir el orden de la reacción según el exponente de las concentraciones, puede ser de orden cero, de primero orden, de segundo orden o de tercer orden y éste puede ser referido a un reactivo o global de la reacción, sin embargo las reacciones químicas son más complejas de lo que la ecuación de la reacción nos pueda decir y por este motivo los ordenes de las reacciones generalmente se sacan de la experimentación generando pseudo ecuaciones de cinética de la reacción.



Hasta ahora solo hemos mencionado que la constante de equilibrio depende fuertemente de la temperatura si embargo no hemos dicho como ocurre esta dependencia. El químico Arrhenius fue quién estableció esta relación con la ecuación Ec. 4.3.6.<sup>[10]</sup>

$$k(T) = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Ec. 4.3.6}$$

*Ecuación de Arrhenius*

Donde  $A_0$  = Constante denominada factor de frecuencia.  
 $E_a$  =Energía de activación. (J/mol)  
 $R$  = Constante universal de los gases. (8.314 J/mol K)  
 $T$  =Temperatura absoluta. (K)

Para calcular la energía de activación se lineariza la ecuación de Arrhenius ( Ec. 4.3.6) quedando de la forma de la ecuación Ec. 4.3.7.

$$\ln(k(T)) = \ln(A_0) - \frac{E}{RT} \quad \text{Ec. 4.3.7}$$

Otra ecuación que relaciona la temperatura con la constante de equilibrio  $K_{eq}$  es la ecuación de Van 't Hoff. y se expresa mediante la ecuación Ec. 4.3.8.

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Ec.4.3.8}$$

Considerando que la entropía estándar es invariante con la temperatura podemos reescribir la ecuación Ec. 4.3.8 de la forma de la ecuación Ec. 4.3.9.

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H^0}{RT} \quad \text{Ec. 4.3.9}$$

Derivando la ecuación Ec. 4.3.9 nos queda la ecuación Ec. 4.3.10.

$$\frac{d(\ln(K_{eq}))}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \text{Ec. 4.3.10}$$

Para una reacción reversible la constante de equilibrio podemos escribirla en función de la constan de cada reacción por lo que la ecuación Ec. 4.3.10 ahora toma la forma de la ecuación Ec. 4.3.11.

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{k_{ID}}{k_{DI}}\right)\right)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \text{Ec. 4.3.11}$$

Rescribiendo la ecuación Ec. 4.3.11 nos queda de la forma de la ecuación Ec. 4.3.12.

$$\frac{d(\ln(k_{ID}))}{dT} - \frac{d(\ln(k_{DI}))}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_{ID}^0}{RT^2} - \frac{\Delta H_{DI}^0}{RT^2} \quad \text{Ec. 4.3.12}$$

#### 4.4 Cinética de la reacción en la producción de Biodiesel

En el capítulo 2 vimos que el aceite vegetal está compuesto en su mayor parte por triglicéridos y cada molécula de estos es capaz de reaccionar con tres moléculas de alcohol, aunque se desconoce el orden a detalle en el que se lleva esta reacción Bernard Freedman<sup>[21]</sup> estudia los siguientes pasos de la reacción.



donde:

*TG* Molécula de Triglicérido.

*DG* Molécula de Diglicérido.

*MG* Molécula de Monoglicérido.

*MeOH* Metanol (Alcohol).

*BD* Biodiesel (molécula de metil ester).

$k_1$  a  $k_6$  Constantes de velocidad de cada reacción.

Considerando que se pueden monitorear las concentraciones de cada uno de los reactivos y productos involucrados en las reacciones de las ecuaciones químicas Ec. 4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3, la velocidad de reacción sería de la forma:

$$r_{TG} = -k_1 [TG][MeOH] + k_2 [DG][BD] \quad \text{Ec. 4.4.4}$$

$$r_{DG} = -k_3 [DG][MeOH] + k_4 [MG][BD] \quad \text{Ec. 4.4.5}$$

$$r_{MG} = -k_5 [MG][MeOH] + k_6 [GL][BD] \quad \text{Ec. 4.4.6}$$

Si consideramos que las ecuaciones cinéticas Ec 4.4.4, 4.4.5 y 4.4.6 son irreversibles entonces para el cálculo de las constantes  $k_1$ ,  $k_3$ ,  $k_5$  la ecuación de la velocidad de reacción nos queda<sup>[5]</sup>.

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1 [TG][MeOH] \quad \text{Ec. 4.4.7}$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = -k_3 [DG][MeOH] \quad \text{Ec. 4.4.8}$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = -k_5 [MG][MeOH] \quad \text{Ec. 4.4.9}$$

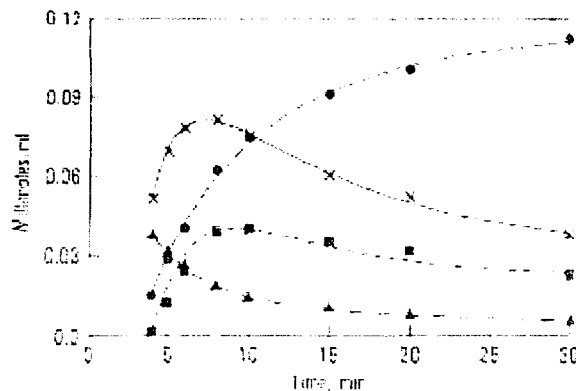
Los resultados experimentales de Freedman<sup>[21]</sup> para la transesterificación del aceite de soya mostrados en la figura 4.4.1 y la ayuda de un programa de computadora para ajustar cinéticas de reacción sugieren que el orden de las reacciones para la formación de Biodiesel sea de pseudo segundo orden con respecto a los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos por lo que las ecuaciones 1, 2 y 3 hacen suponer que las concentraciones de alcohol y glicéridos son las mismas por lo que una molécula de metanol siempre encuentra a una molécula de glicérido (TG, DG o MG) . Por otra parte si consideramos que el alcohol está en mucho mayor proporción que los glicéridos entonces el cambio en la concentración de glicéridos será mucho mas notable que en la del alcohol<sup>[5]</sup>. Si consideramos que la concentración del alcohol casi no varía para que una reacción pueda llevarse a cabo entonces el modelo que freedman<sup>[21]</sup> sugiere de pseudo segundo orden sería válido. Por estas razones las ecuaciones Ec. 4.4.7, 4.4.8 y 4.4.9 quedan de la forma:

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1 [TG]^2 \quad \text{Ec. 4.4.10}$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = -k_2 [DG]^2 \quad \text{Ec. 4.4.11}$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = -k_3 [MG]^2 \quad \text{Ec. 4.4.12}$$

Figura 4.4.1 Cambio de las concentraciones con el tiempo de aceite de soya con metanol a una relación molar 6:2 con 5 % NaOCH<sub>3</sub>. ▲ Aceite de soya; ■ Monoglicéridos; ● Metil ester de aceite de soya; x Diglicéridos. <sup>[21]</sup>



Por otra parte los resultados de las concentraciones de la transesterificación del aceite de palma de Darnoko y Munir Cheryan<sup>[11]</sup> mostrados en la figura 4.4.2 y 4.4.3 les indica que el orden de la reacción es de pseudo segundo orden por lo que las ecuaciones de ellos para la cinética de la reacción son iguales a las ecuaciones Ec. 4.4.10, 4.4.11 y 4.4.12 que utilizó Freedman<sup>[21]</sup>.

Figura 4.4.2. Composición de los productos intermedios de la reacción de transesterificación de aceite de palma @ 50 ° C y una relación molar aceite/alcohol 6:1. El catalizador fue KOH 1 %.[11]

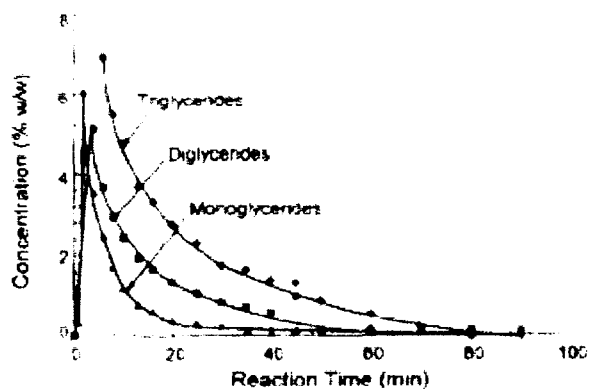


Figura 4.4.3. Composición de los productos de la reacción de transesterificación de aceite de palma @ 50 ° C y una relación molar aceite/alcohol 6:1. El catalizador fue KOH 1 %.[11]

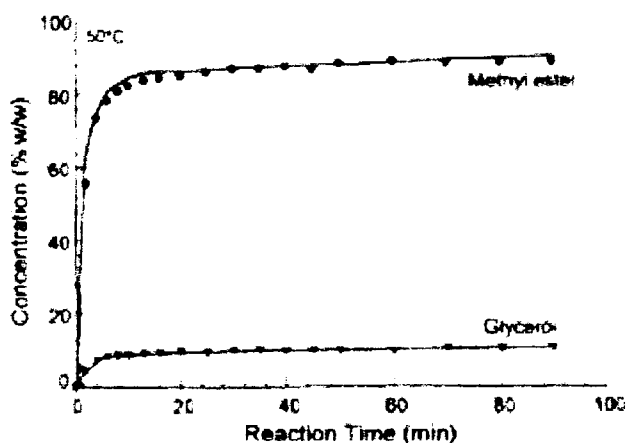


Tabla 4.4.1 Constantes de velocidad de reacción [21],[11]

Reacción	$K$ Freedman ( $\text{min}^{-1}$ )	$k$ Darnoko (% Peso $\text{min}^{-1}$ )
TG-DG	3.822	0.024
DG-MG	1.215	0.070
MG-GL	0.792	0.141

En la tabla 4.4.1 las constantes que calculó Freedman<sup>[21]</sup> son para catalizador básico 1 % NaOBu @ 60 ° C con una relación molar 30:1. Para las constantes que calculó Darnoko<sup>[11]</sup> las condiciones fueron de 6:1 la relación molar alcohol – aceite @ 50 ° C con catalizador básico 1 % KOH y metanol.

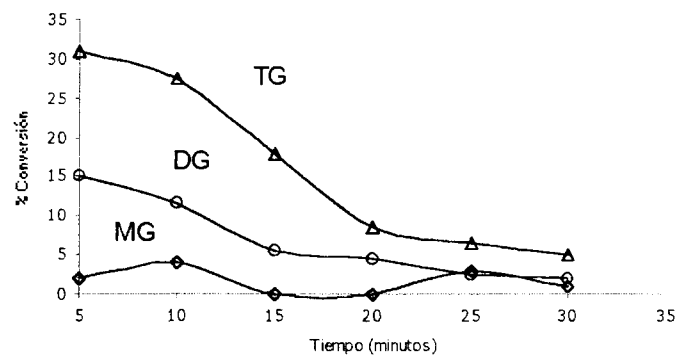
Tabla 4.4.2 Energía de activación [21],[11]

Reacción	$E$ Freedman (kcal/mol)	$E$ Darnoko (kcal/mol)
TG-DG	15.360	14.7
DG-MG	11.199	14.2
MG-GL	11.621	6.4

En la tabla 4.4.2 la energía de activación que calculó Freedman<sup>[21]</sup> son para catalizador básico 1 % NaOBu @ 60 °C con una relación molar alcohol – aceite 30:1. Para las constantes que calculó Darnoko las condiciones fueron de 6:1 la relación molar alcohol – aceite @ 50 °C con catalizador básico 1 % KOH y metanol.

Otro análisis que se ha hecho del estudio de la reacción de transesterificación de aceites vegetales y grasas animales es el de Adam Khan<sup>[26]</sup> quién trabajó con catalizador ácido obteniendo la gráfica de la figura 4.4.4. Aunque Khan no obtuvo constantes de reacción ni energías de activación las tendencias en las curvas de triglicéridos y monoglicéridos son muy parecidas a las de Freedman. <sup>[21]</sup>.

Figura 4.4.4 Conversión de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos de sebo @ 60 bar y 100 °C con catalizador ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>[21]</sup>

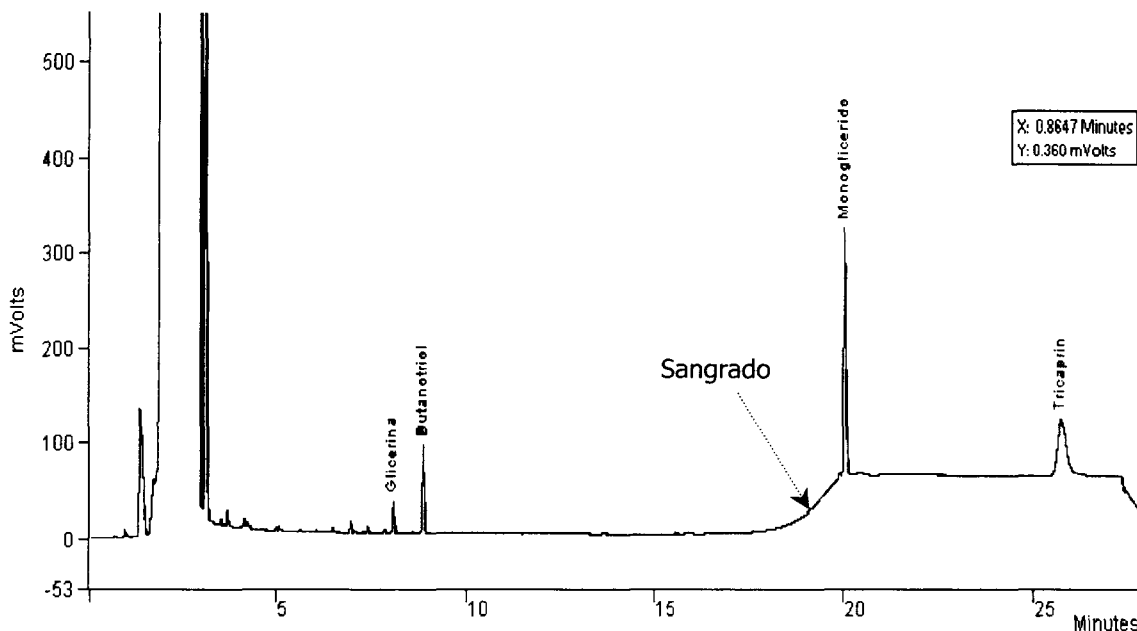


## Capítulo 5

### 5.1 Resultados de curvas de calibración del cromatógrafo

Para hacer la calibración del cromatógrafo de gases se inyectaron las 5 soluciones estándar de la tabla 3.4.6 para obtener los cromatogramas de cada una de ellas. Con la ayuda del cromatograma de la figura 3.4.1 se detectaron los picos de cada uno de los compuestos con excepción de los diglicéridos y triglicéridos ya que estos aparecen a la temperatura de 350 y 380 ° C respectivamente. Nuestra columna opera a una temperatura máxima de 305 °C y en la figura 5.1.1 se observa que solo la glicerina, butanotriol (estándar interno1), monoglicéridos y tricaprín ( estándar interno 2) se alcanzan a detectar. De ésta misma figura la primera columna que aparece es la respuesta del solvente y la rampa que aparece al minuto 18 aproximadamente es el sangrado natural de la columna.

Figura 5.1.1 Cromatograma de la solución de estándares 3 de la tabla 3.3.1



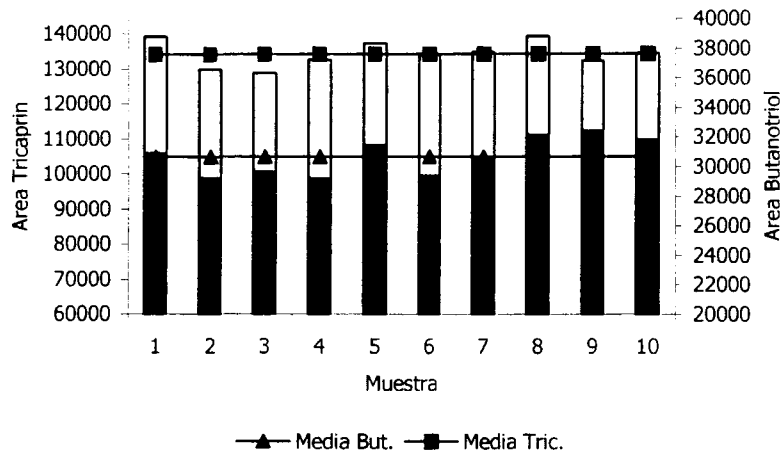
Con las áreas de cada compuesto de cada una de las soluciones se obtuvieron las curvas de calibración para glicerina utilizando como estándar interno el butanotriol y para los monoglicéridos utilizando como estándar interno el tricaprín. Con el butanotriol y con el tricaprín que son estándares que siempre se inyectan a la misma concentración se calculó la desviación estándar para las 10 muestras de butanotriol y de tricaprín, con la desviación estándar y el promedio de los valores se calculó el error que fue del 4 % para el Butanotriol y 3 % para el Tricaprín. Estos están dentro de un valor de  $2\sigma$ .

En la figura 5.1.2 se muestra en barras el área que resultó en cada una de las muestras tanto de tricaprín (lado izquierdo, barras grandes y blancas) como de buttanotriol (lado derecho, barras pequeñas y grises) y de forma de línea con puntos el valor promedio de cada una de las series.

Tabla 5.1.1 Valores de error para cada estándar interno

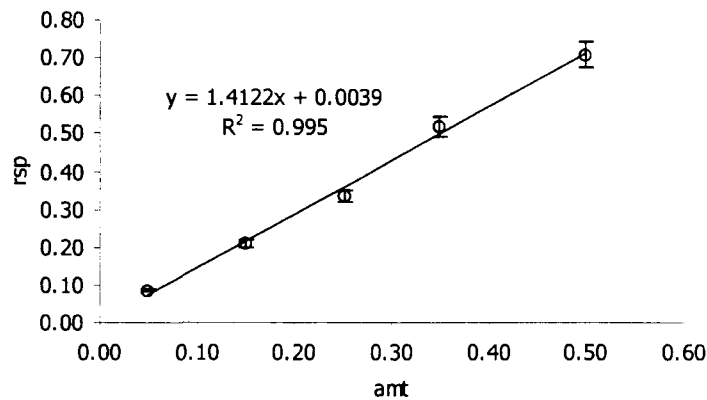
	Butanotriol	Tricaprín
Valor Promedio	30678	134121
Desviación estándar	1246	3563
Porcentaje de error	4%	3%

Figura 5.1.2 Áreas de cada estándar interno (Butanortiol y Tricaprin) y su correspondiente valor medio.



Una vez que se calcularon los valores de  $r_{sp}$  y  $amt$  con las ecuaciones Ec. 3.4.1 y Ec 3.4.2 para la glicerina y el monoglicérido se hizo la gráfica de la figura 5.1.3 donde se muestra la ecuación de ajuste que es la ecuación de una línea recta. También se muestra el valor de correlación y las barras de error para cada punto.

Figura 5.1.3 Curva de calibración para glicerina.

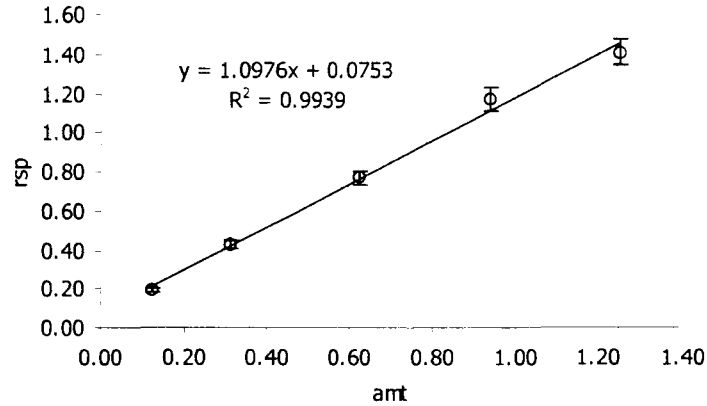


De la gráfica de la figura 5.1.3 se obtienen los valores de pendiente e intercepto y sustituyen en la forma de ecuación Ec 3.4.4 para obtener la ecuación Ec 5.1.1 que sirve para calcular el porcentaje de glicerina en una muestra.

$$G = \left( 1.4122 \left( \frac{A_g}{A_{ei1}} \right) + 0.0039 \right) \left( \frac{100}{W_m} \right) 0.1 \quad \text{Ec. 5.1.1}$$

De la misma manera que la glicerina se obtuvo la curva de calibración para monoglicéridos dando la gráfica de la figura 5.1.4 donde también se indica el error para cada punto y la ecuación de ajuste.

Figura 5.1.4 Curva de calibración para monoglicéridos.

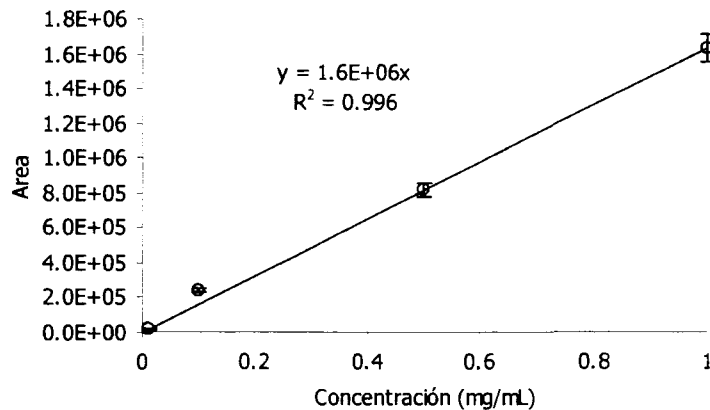


De la gráfica de la figura 5.1.4 se obtienen los valores de pendiente e intercepto y sustituyen en la forma de ecuación Ec 3.4.5 para obtener la ecuación Ec 5.1.2 que sirve para calcular el porcentaje peso de monoglicéridos en una muestra.

$$MG = \left( 1.0976 \left( \frac{A_{mg}}{A_{ei2}} \right) + 0.0753 \right) \left( \frac{100}{W_m} \right) 0.8 \quad \text{Ec. 5.1.2}$$

Para analizar los ésteres resultado de la transesterificación del aceite vegetal se obtuvieron las curvas de calibración de las figuras 5.1.5, 5.1.6 y 5.1.7 En estas graficas, a diferencia de las de glicerina y monoglicéridos, se graficó el área de integración de cada pico contra su respectiva concentración. Para estas gráficas también se indica el porcentaje de error y la gráfica de ajuste a una línea recta así como su ecuación. De los cuatro puntos el de concentración de 0.1 mg/mL quedó fuera del ajuste ya que ni con el porcentaje de error queda dentro de los límites.

Figura 5.1.5 Curva de calibración para el éster metil palmitoato



De la figura 5.1.5 se obtiene la pendiente de la ecuación de ajuste y se sustituye en la forma de ecuación Ec 3.5.1 para obtener la ecuación Ec 5.1.3. Esta ecuación sirve para calcular el porcentaje peso del éster de metil palmitato en una muestra de Biodiesel.

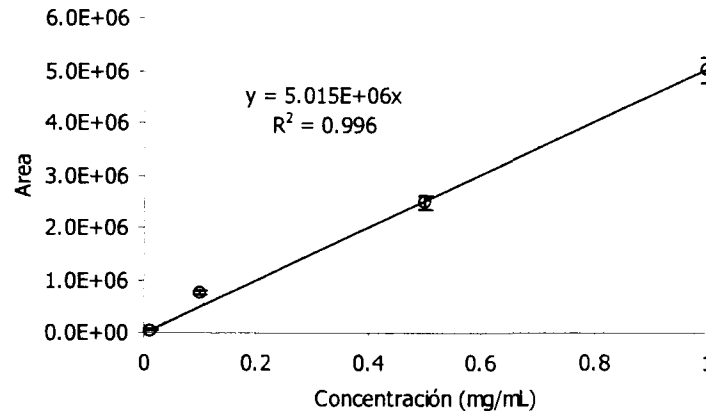


$$\%MEP = \left( \frac{A_p}{1633078} \right) 100$$

Ec 5.1.3

El área del pico del cromatograma donde están los ésteres metil estearato, oleato y linoleato se graficó con sus respectivas concentraciones para obtener la gráfica de la figura 5.1.6. De ésta gráfica se obtuvo un ajuste a una línea recta y se obtuvo su ecuación.

Figura 5.1.6 Curva de calibración para los ésteres metil estearato, oleato y linoleato



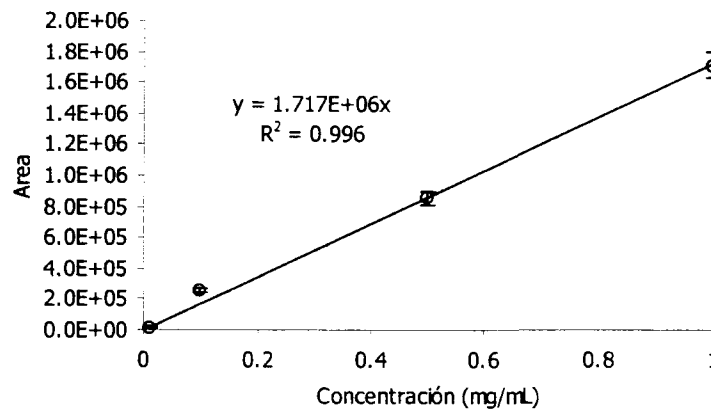
En la forma de ecuación Ec 3.5.2 se sustituye la pendiente de la gráfica de la figura 5.1.5 y se obtiene la ecuación Ec. 5.1.4 para calcular el porcentaje de metil stearato-oleato-linoleato en una muestra de Biodiesel.

$$\%MESOL = \left( \frac{A_{sol}}{5014586.2} \right) 100$$

Ec 5.1.4

De igual forma que se hicieron las gráficas de las figuras 5.1.5 y 5.1.6, se hizo la gráfica de la figura 5.1.7 para obtener la curva de calibración del éster metil linolenato.

Figura 5.1.7 Curva de calibración para los ésters metil linolenato



De la gráfica de la figura 5.1.7 se sustituyó la pendiente en la forma de ecuación Ec. 3.5.3 para obtener la ecuación Ec. 5.1.5. Esta ecuación sirve para obtener el porcentaje peso del éster metil linolenato.

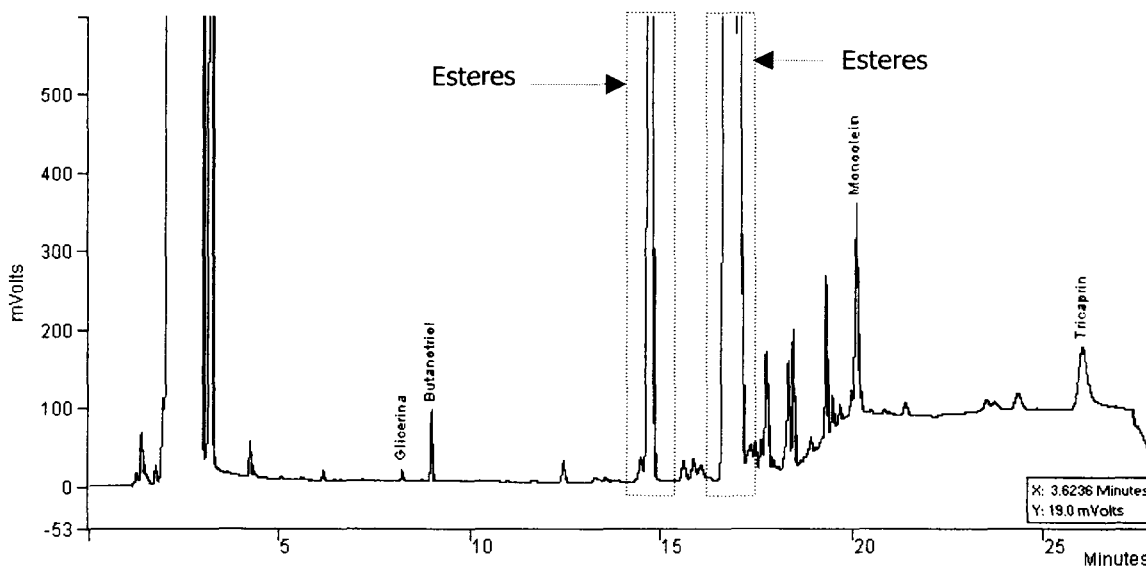
$$\%MEL = \left( \frac{A_l}{1717272} \right) 100 \quad \text{Ec 5.1.5}$$

Las curvas de calibración que se obtuvieron son bastante buenas comparadas con las de kahan<sup>[26]</sup> ya que él obtiene correlaciones cuadradas de 0.99 para glicerol, 0.90 para monoglicéridos y de 0.99 para el éster metil palmitato. Aunque no se especifica el porcentaje de error de cada punto medido en estas curvas las correlaciones son muy parecidas.

## 5.2 Resultados de Análisis de muestras

La figura 5.2.1 es un ejemplo de los picos que aparecen al analizar una muestra de Biodiesel en el cromatógrafo de gases. Si comparamos con la figura 5.1.1 los cromatogramas parecen muy similares a diferencia de los picos que aparecen entre los minutos 14 – 15 y entre los minutos 16-17.5 que son los metil ésteres resultado de la reacción de transesterificación. Otra diferencia entre los cromatogramas de las figuras 5.2.1 y 5.1.1 son los diglicéridos y triglicéridos ya que el cromatograma de la figura 5.2.1 es a más bajas temperaturas que el de la figura 5.1.1 y estos no aparecen.

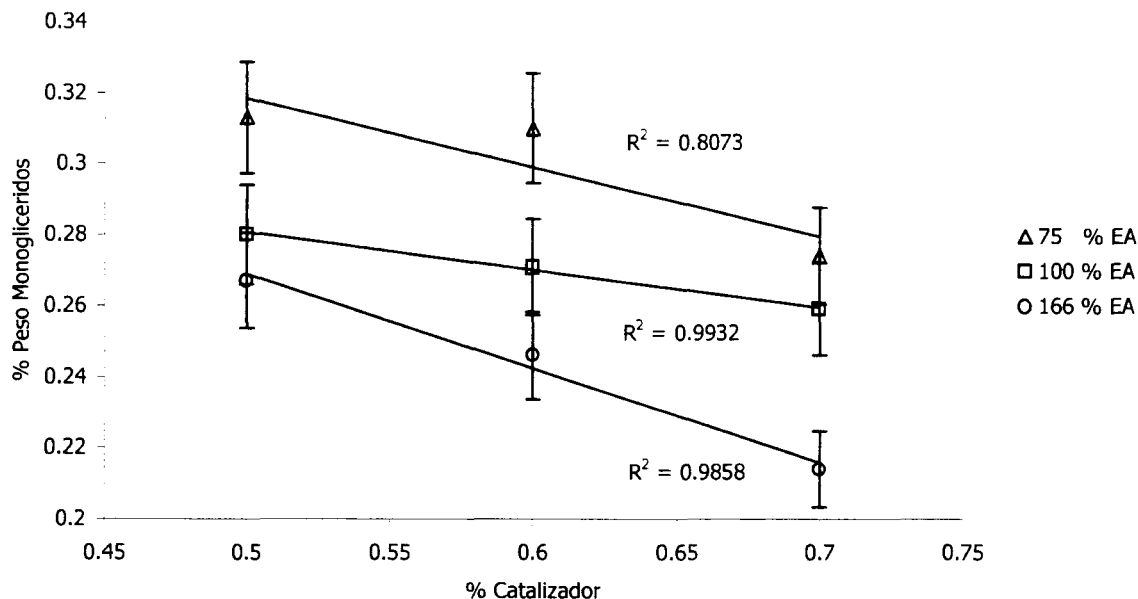
Figura 5.2.1 Cromatograma de muestra tomada en el minuto 13 de la reacción para el estudio de la cinética



Para identificar los picos de interés se estuvieron inyectando muestras de Biodiesel sin lavar, con un lavado, con dos lavados y con tres lavados para ver que picos decrecían o cuales se mantenían iguales. Se estuvieron comparando contra los cromatogramas de los estándares y con el cromatograma guía de la figura 5.1.1. Una vez que ya se tenían plenamente identificados cada uno de los picos de interés en muestras de Biodiesel, se inyectaron las muestras de Biodiesel resultado de las reacciones de la tabla 3.1.3 para identificar la cantidad de monoglicéridos y glicerina en cada una de estas reacciones.

El resultado de los experimentos de la tabla 3.1.3 se resume en la gráfica 5.2.2 donde cada línea representa un diferente porcentaje de exceso de alcohol. En el eje X se grafican las diferentes concentraciones de catalizador y en el eje Y el porcentaje peso de monoglicéridos que es el resultado de interés. En la gráfica de la figura 5.2.2 se agrega para cada punto su porcentaje de error el cual es del 4 % y se representa con una línea vertical acotada en los extremos.

Figura 5.2.2 Resultado de las reacciones de transesterificación de la tabla 3.1.3; % de Catalizador vs % Peso de monoglicéridos a diferentes cantidades de exceso de alcohol.

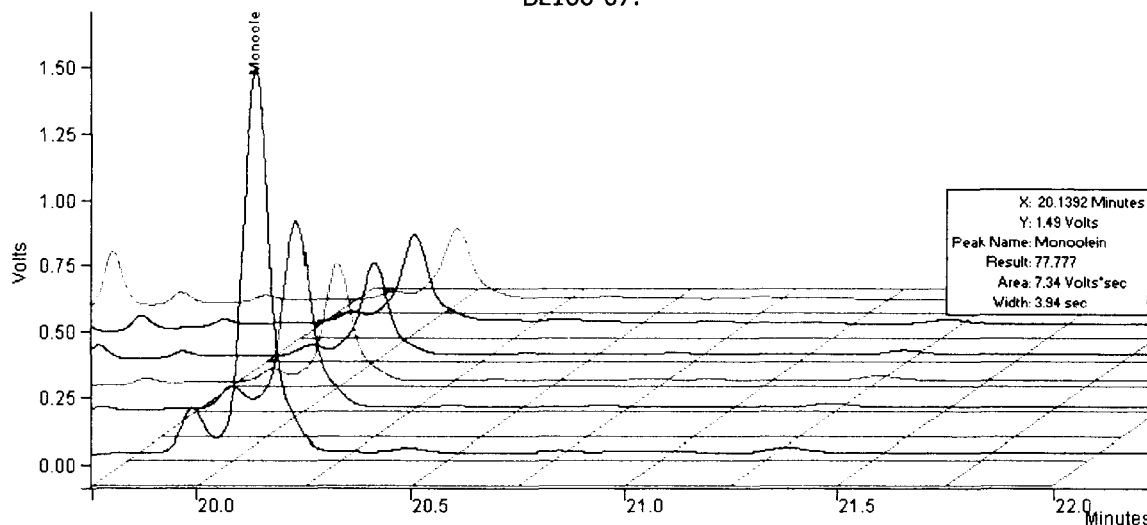


De los nueve experimentos, el que menos cantidad de monoglicéridos dio fue en el que se utilizó 166 % de exceso de alcohol con 7 % de catalizador dando 0.214 % Peso. Las líneas rectas que aparecen son ajustes que se hicieron para tratar de ver una tendencia la cual es mas parecida entre las reacciones con 75 y 166 % de alcohol. La reacción con 100 % de exceso de alcohol no parece ser muy afectada por la cantidad de catalizador, aunque si disminuye el porcentaje peso de monoglicéridos no lo es tanto como en las otras dos. Aunque los valores de porcentaje peso de monoglicéridos no están dentro de los requerimientos de la normatividad se alcanza a apreciar una fuerte dependencia en la conversión de la reacción tanto de porcentaje de exceso de alcohol como de cantidad de catalizador.

Para hacer el estudio de la cinética se hizo nuevamente la reacción que dio la menor cantidad de monoglicéridos (166 % Alcohol y 7% catalizador) con la diferencia de que ahora se tomaron muestras a diferentes tiempos. Estas muestras fueron tomadas a los 1,3,5,7,9,13,20,40,60 y 80 minutos de reacción para ser analizadas y ver de que manera se comporta la concentración de monoglicéridos. Las figuras 5.2.3 y 5.2.4 son el resultado del análisis de las muestras hasta el minuto 13 de reacción.

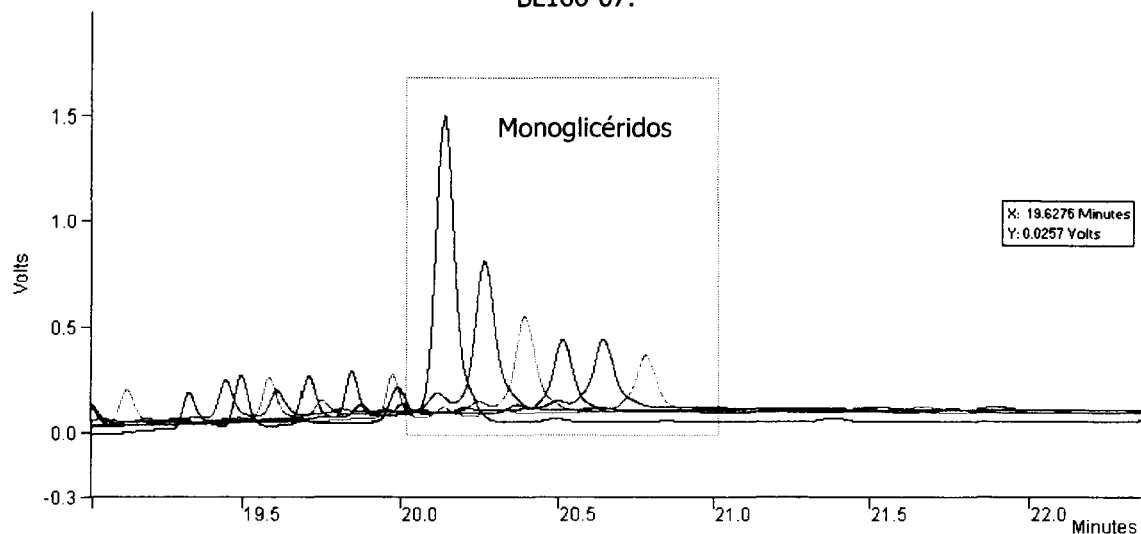
La gráfica de la figura 5.2.3 es un acercamiento al pico de monoglicéridos de seis cromatogramas que son las primeras 6 muestras analizadas y van del frente (muestra del minuto 1) hacia atrás (muestra del minuto 13). La gráfica de la figura 5.2.3 se ve en tres dimensiones ya que tiene un desplazamiento en el tiempo (eje X) y hacia el fondo para apreciar mejor las curvas. Sin embargo no quiere decir que el pico del cromatograma seis que es el ultimo en el fondo tenga un tiempo de retención de aproximadamente 20.5 minutos.

Figura 5.2.3 Cromatogramas de monoglicéridos a los minutos 1,3,5,7,9 y 13 de la reacción BL166-07.



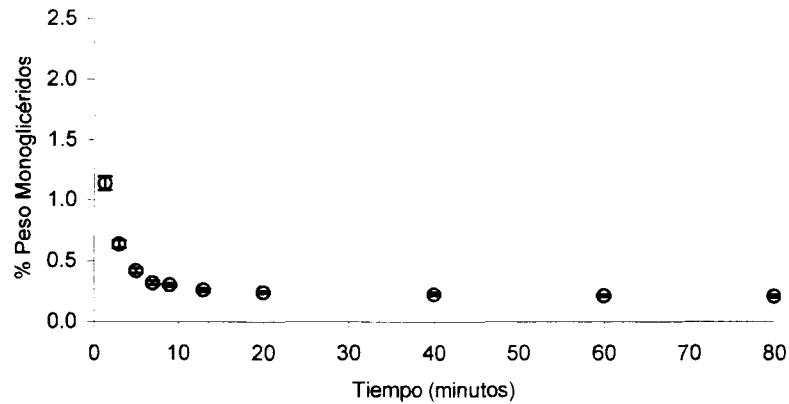
Al igual que en la figura 5.2.3, en la figura 5.2.4 se muestran los mismos seis cromatogramas de las primeras muestras. En ésta figura solo existe desplazamiento en el tiempo y de ésta forma se aprecia mejor la manera en la que decrece la concentración de monoglicéridos.

Figura 5.2.4 Cromatogramas de monoglicéridos a los minutos 1,3,5,7,9 y 13 de la reacción BL166-07.



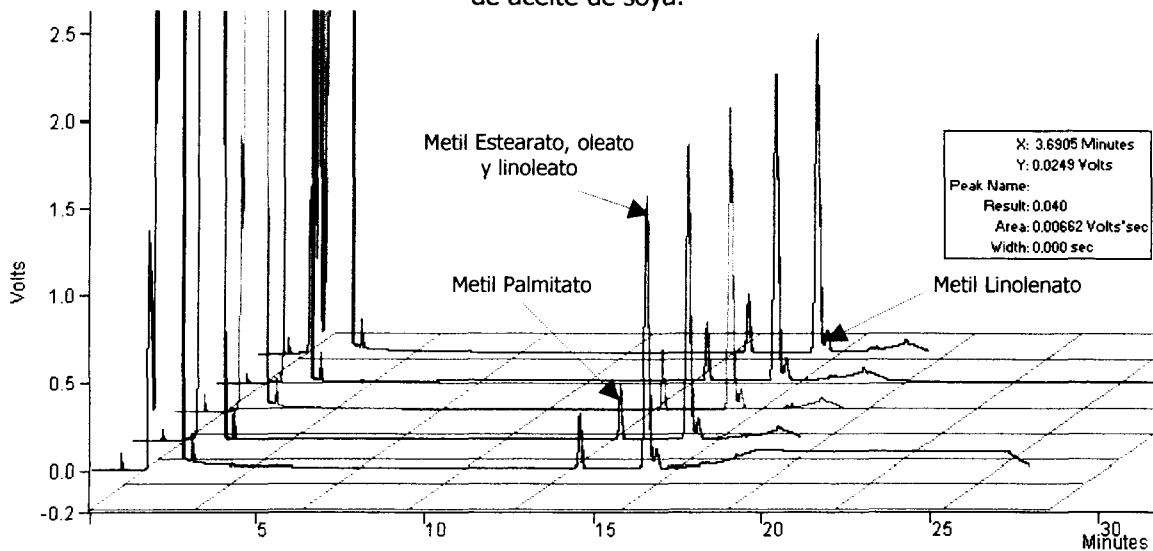
Con las áreas de integración de los picos que se indican como monoglicéridos en la figura 5.2.3 y las ecuaciones Ec 3.4.5 y Ec 3.4.6 se obtuvieron las concentraciones en por ciento peso de éstos. La figura 5.2.5 muestra gráfica de las concentraciones en el tiempo de monoglicéridos y coincide con el comportamiento de los cromatogramas de la figura 5.2.3.

Figura 5.2.5 Concentración de monoglicéridos durante la reacción BL166-07 de la tabla 3.1.3



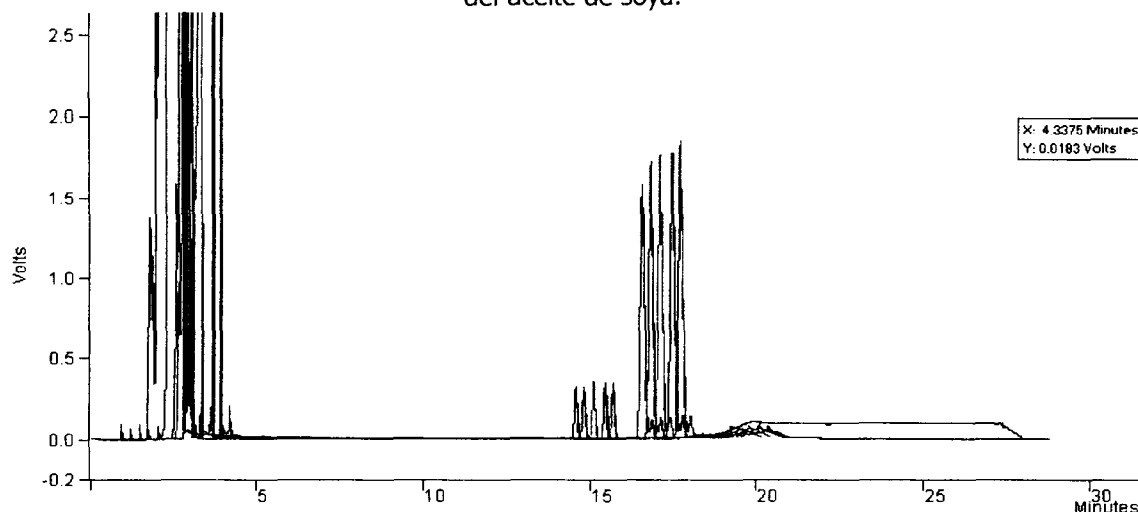
De igual forma que las figuras 5.2.3 y 5.2.4 se obtuvo la figura 5.2.6 que son 5 cromatogramas para las primeras 5 muestras. En estos cromatogramas aparecen los ésteres siendo el primer pico del minuto 14.5 aproximadamente el del metil palmitato y el siguiente es de los ésteres metil estearato, oleato y linoleato. El pico del metil linolenato es el último y es muy pequeño pareciendo que es parte del pico que está al lado izquierdo de él.

Figura 5.2.6 Cromatograma de las primeras 5 muestras para el análisis de ésteres en el Biodiesel de aceite de soya.



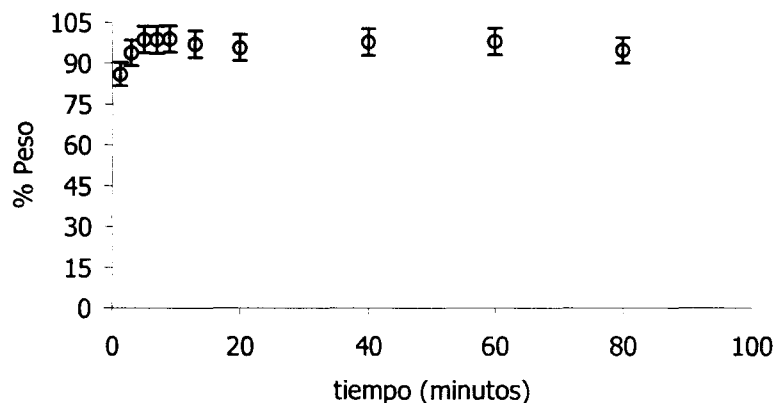
En la figura 5.2.7 están los mismos 5 cromatogramas que en la figura 5.2.6 pero el desplazamiento es solamente en el tiempo. De ésta forma se aprecia mejor el crecimiento de la concentración de ésteres en el tiempo.

Figura 5.2.7 Cromatograma de las primeras 5 muestras para el análisis de ésteres en el Biodiesel del aceite de soya.



Con las áreas de integración de los cromatogramas de la figuras 5.2.6 y 5.2.7 se calcularon las concentraciones de ésteres en el tiempo y se graficaron para construir la gráfica de la figura 5.2.8. De ésta gráfica se ve que la producción de ésteres es muy rápida ya que después del primer minuto ya se tiene aproximadamente mas del 80 % peso de estos.

Figura 5.2.8 Concentración de metil ésteres durante la reacción BL166-07 de la tabla 3.1.3



### 5.3 Resultado de estudio cinético

Con los datos obtenidos de concentraciones de monoglicéridos se hace el estudio para ésta reacción. El cálculo que se hace es para obtener la pseudo constante de velocidad de la reacción de la ecuación Ec 4.4.12 que considera reacción irreversible además de un exceso de metanol que hace que la concentración de éste casi no cambie<sup>5</sup>.

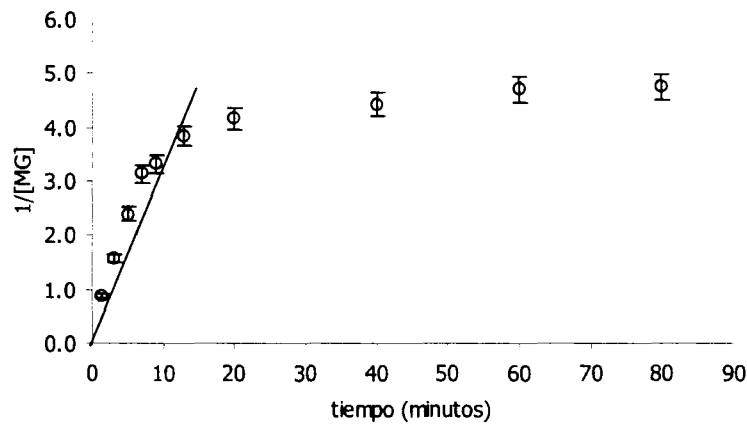
Si tomamos la ecuación 4.4.12 y hacemos la integración de ésta obtenemos la ecuación Ec 5.3.1 donde  $k_5^*$  sería la constante que buscamos.

$$\frac{1}{[MG]} - \frac{1}{[MG_0]} = k_5^* t \quad \text{Ec 5.3.1}$$

Para obtener  $k_5^*$  ajustamos la ecuación Ec 5.3.1 a una línea recta donde la pendiente sería nuestra constante y el intercepto la concentración inicial teórica de monoglicéridos.

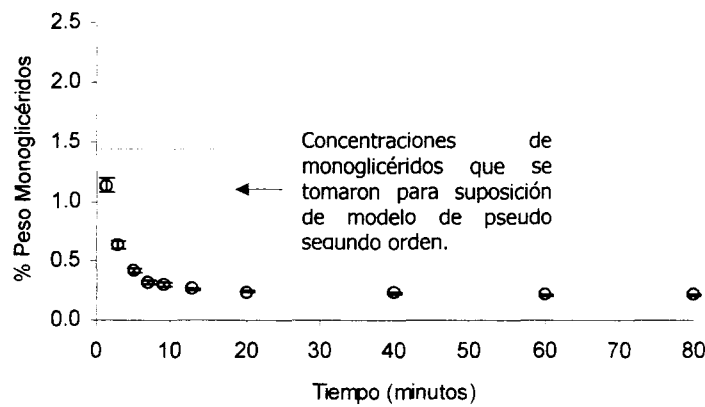
Si graficamos el tiempo en el eje X y el inverso de la concentración de monoglicéridos en el eje Y obtenemos la gráfica de la figura 5.3.1 donde vemos un comportamiento casi recto al inicio de la reacción hasta el minuto 17 aproximadamente para después tender a una línea recta horizontal. Si se toma de la gráfica de la figura 5.3.1 la concentración de ésteres en el minuto 17, es ya casi del 97 % por lo que se puede considerar éste modelo de pseudo orden para ésta reacción de transesterificación en su última etapa.

Figura 5.3.1 Inverso de las concentraciones de monoglicéridos vs tiempo de reacción.



La gráfica de la figura 5.3.2 equivale a decir que la concentración de monoglicéridos ya casi no varía en el tiempo por lo que la suposición del modelo de pseudo segundo orden es válida.

Figura 5.3.2 Gráfica de concentración de monoglicéridos durante el tiempo de reacción.



En la tabla 5.3.1 se muestra la ecuación diferencial del modelo de velocidad de reacción y también de forma integrada.

Tabla 5.3.1 Ecuación de Pseudo orden de reacción

Pseudo orden de la reacción
Segundo Orden
$\frac{d[MG]}{dt} = -k''[MG]^2$
Integrado
$\frac{1}{[MG]} - \frac{1}{[MG_0]} = k''t$

Para el cálculo de la pseudo constante de velocidad de reacción se tomó el modelo de una línea recta que es la ecuación Ec 5.3.2 donde la pendiente será el valor de la pseudo constante y el intercepto la concentración inicial de monoglicéridos teórica, esto se muestra en la tabla 5.3.2.

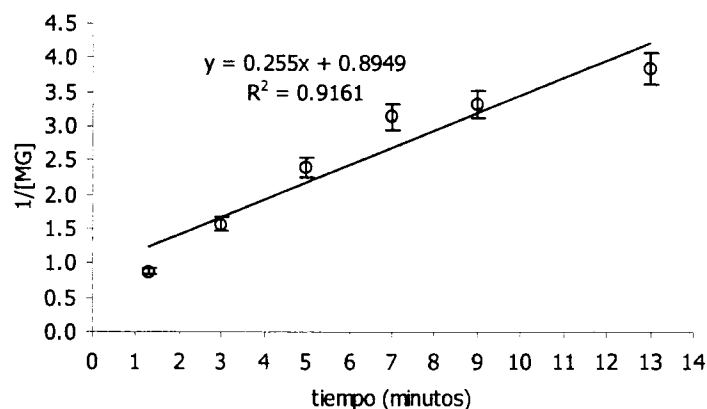
Modelo de ajuste  $y = mx + b$  Ec 5.3.2

Tabla 5.3.2 Variables de ecuación cinética que ajustan al modelo de una línea recta según el orden de la reacción.

Orden de reacción	Y	m	b
Pseudo Segundo Orden	$\frac{1}{[MG]}$	$k$	$\frac{1}{[MG_0]}$

En la figura 5.3.3 se grafica el modelo de pseudo segundo orden ajustado a una línea recta. De los seis puntos dos de ellos quedan fuera de la línea de ajuste aún tomando los límites del error.

Figura 5.3.3 Ajuste de datos al modelo de segundo orden



De la gráfica de la figura 5.3.1 se obtiene la pendiente de la recta que es nuestra constante de velocidad de reacción para monoglicéridos en la reacción de transesterificación del aceite de soya.



Con el modelo de la tabla 5.3.2 se obtiene la siguiente constante cinética para un modelo de pseudo segundo orden.

<b>Constante cinética calculada</b>
Pseudo Segundo Orden
$k = 0.255 \text{ 1}/(\%MG \text{ min})$

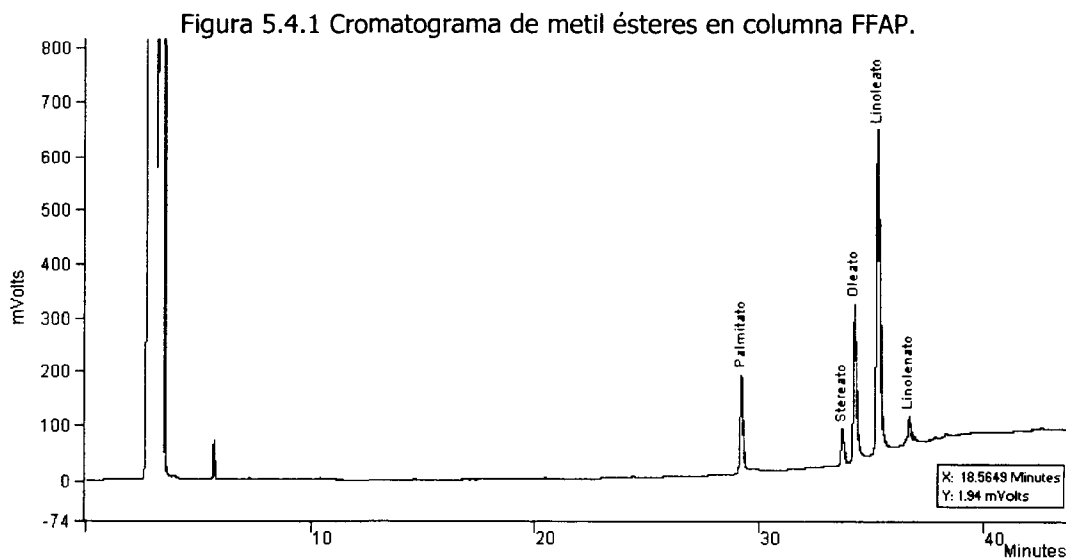
Para conocer el intervalo en el cual es válido ésta constante según la regresión lineal que se utilizó, se usó las ecuaciones Ec 5.3.3 dando un valor de + - 22%.

$$k - \frac{t_{\alpha} s}{\sqrt{S_{XX}}} < \beta < k + \frac{t_{\alpha} s}{\sqrt{S_{XX}}} \quad \text{Ec. 5.3.3}$$

donde  $k$  es la constante cinética y  $s = \frac{S_{YY} - bS_{XY}}{n - 2}$

## 5.4 Resultado de ésteres en Biodiesel de aceite de soya

Para identificar los ésteres por separado se utilizó una columna de baja polaridad de fase FFAP (Free fatty acid phase) de las características que se mencionan en la tabla 3.5.3 y a las condiciones de operación de la columna y cromatógrafo de las tablas 3.5.4 y 3.5.6.



Para la identificación de los ésteres se tomó como guía el cromatograma de la figura 3.5.1 y aunque ese cromatograma no se corrió en una columna FFAP sino en una PGBP, ésta última es de polaridad muy parecida a la FFAP por lo que el orden de los ésteres no se altera. Además también se inyectaron estándares solos para tener una mayor certeza de que pico era cada éster.

Para el cálculo de la composición del Biodiesel del aceite de soya se consideró que estos cinco ésteres son el 99 % de la composición del aceite según la tabla 2.2.2. El resultado del análisis se muestra en la tabla 5.4.1 y se compara con la de George Mushrush<sup>[17]</sup> en su artículo "Biodiesel Fuels".

Tabla 5.4.1 Porcentaje de ésteres en el Biodiesel de aceite de soya.

Ester	% Peso Esteres (Geor Mushrush[17])	% Peso Esteres (Este Trabajo)
Palmitoato	10%	14%
Estearato	10%	5%
Oleato	24%	27%
Linoleato	53%	50%
Linolenato	3%	3%

Aunque los dos análisis son de aceite de soya los porcentajes son muy parecidos mas no iguales. El único porcentaje que si salió bien igual fue el del metil linolenato seguido del Linoleato y Oleato. Para el éster metil palmitato y estearato las diferencias son relativamente mayores.

## Capítulo 6

### 6.1 Conclusiones de resultados

En base a los resultados de la presente investigación se tienen las siguientes conclusiones:

- La reacción de transesterificación de aceite de soya y metanol con catalizador básico es muy rápida. De la gráfica de la figura 5.2.7 tenemos que después del primer minuto de reacción mas del 80 % de los productos, en éste caso metil ésteres, ya están formados.
- Aunque solo se midió la concentración de monoglicéridos, faltando la de diglicéridos y triglicéridos, podemos decir que no se alcanzó la concentración máxima de glicerina total (monoglicéridos + diglicéridos + triglicéridos + glicerina) que pide la norma ASTM D6752-02 que es del 0.24 % peso. De los experimentos de la tabla 3.1.3 el más bajo fue de 0.22 % de monoglicéridos y el más alto de 0.32 % peso. Por otra parte, de los resultados de la misma tabla 3.1.3, el porcentaje de catalizador afecta mucho la conversión de monoglicéridos ya que un cambio del 2 % en el catalizador afecta aproximadamente el 16 % en promedio a la conversión de monoglicéridos. De igual forma el cambio en exceso de alcohol afecta mucho a la conversión de monoglicéridos ya que un cambio del 91 % en el exceso de alcohol da en promedio un cambio en la conversión de monoglicéridos del 24 %.
- El modelo de pseudo segundo orden es un buen ajuste para tener una idea del comportamiento de la reacción de transesterificación y su velocidad de reacción para la producción de monoglicéridos es de:

$$\bullet \quad \frac{d[MG]}{dt} = -k [MG]^2 \quad \text{donde } k = 0.255 \text{ 1}/(\%MG \text{ min}).$$

- Aunque pueden existir varias fuentes de error, la técnica de cromatografía de gases es buena para cuantificar monoglicéridos y glicerina ya que el error que se calculó con la desviación estándar es solo de 4% y está dentro de  $2\sigma$ .

### 6.2 Recomendaciones

Si en un futuro se pretende arrancar la planta piloto para producción de Biodiesel y se desea cuantificar por cromatografía de gases las concentraciones de diglicéridos y triglicéridos en muestras de Biodiesel como control de calidad, es necesario instalar en el cromatógrafo de gases Varian 3300, que se encuentra en el departamento de ingeniería química, insertos para inyector y detector para columna capilar (0.32 mm de diámetro) y una columna capilar de 5% fenilpolidimetilsiloxano de fase cruzada que alcance 400 ° C como temperatura máxima de operación.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Robert Morrison, Robert Boyd, Química Orgánica, Addison-Wesley Iberoamericana Quinta Edición, pp 1241, USA 1987.
- [2] Harry Lawson, Food Oils and Fats, Chapman & hall ITP, pp 1-66, USA 1995.
- [3] M. Campos, F. Marcos, Los Biocombustibles, Ediciones Mundi-Prensa, pp 15-73; 243-271, España 2001.
- [4] Joshua & Kaia Tickell, From the Fryer to the Fuel Tank, Green Teach Publishing Second Edition, pp 9-21, USA 1999.
- [5] John B. Butt, Reaction Kinetics and Reactor Desing, Prentice-Hall, pp 79-126, USA 1980.
- [6] Peter Sewwll & Brian Clarker, Chromatographic Separation, Wiley, pp 184-209, Great Britain 1987.
- [7] Karl Mattil, Frank Norris, Alexander Stirton, Daniel Swern, Bailey's Industrial Oil and Fat Production, Johon Wiley & Sons third edition, pp 3-249, USA 1964.
- [8] Silvia E. Estrada D., Desarrollo de un proceso para la obtención de monoestearato de glicerilo, Tesis ITESM Campus Monterrey, pp 1-43, México 1999.
- [9] Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff, Chemical reactor analysis and design, Wiley Second Edition, pp 3-48, 291, USA 1990.
- [10] Juan González Velazco, José González Marcos, Pilar González Marcos, José Gutierrez Ortiz, Miguel Gutierrez Ortiz, Cinética Química aplicada, Editorial Sintesis, pp 19-44, España 1999.
- [11] D. Darnoko and Munir Cheryan, Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor, Journal of American Oil Chemists' Society Vol 77 no 12, pp 1263-1267, 2000.
- [12] Hideki Fukuda, Akihiko kondo, Hideo Noda; Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils: a Review; Journal of Bioscience and Bioengineering Vol 92 no 5, pp 405-416, 2001.
- [13] Ulf Schuchardt, Ricardo Sercheli, Rogério Vargas; Transesterification of Vegetable Oils: a Review; Journal of the Brazilian Chemical Society Vol 9 no 1, pp 199-206, 1998.
- [14] Anjana Srivastava, Ram Prasad; Triglicerides based diesel fuels; Renewable & Sustainable Energy Reviews Vol 4, pp 111-133, 2000.
- [15] Richard W. Heiden; Analitical Methodologies for the determination of Biodiesel Ester Purity-Determination of total methyl esters; National Biodiesel Board Final Report NBB Contract 520320-1, 1996.
- [16] K. Shaine Tyson; Biodiesel Handling and Use Guidelines; National Renewable Energy Laboratory NREL/TP-580-30004, 2001.

- [17] George W. Mushrush, Erna J. Beal, Janet M. Hughes, James H. Wynne, Joseph V. Sakran, Dennis R. Hardy, Biodiesel Fuels: Use of soy oil as a blending Stock for middle distillate Petroleum fuels; Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol 39, pp 3945-3948, 2000.
- [18] M. Canakci, J. Van Gerpen; Biodiesel production via acid catalysis; American Society of Agricultural Engineers, Vol 42(5), pp 1203-1210, 1999.
- [19] Christian Plank, Eberhard Lorbeer; Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di-, and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography; Journal of Chromatography, Vol 697, pp 461-468, 1995.
- [20] T. Murayama, Y Fujiwara, T. Noto; Evaluating waste vegetable oils as a diesel fuel; Proc. Instn. Mech. Engrs, Vol 214 Patr D, pp 141-148, 2000.
- [21] B. Freedman, Fattr esters from vegetable oils for use as a diesel fuel: Vegetable Oil Fuels, Proceedings of the international conference on plant and vegetable olis as fuels, American Society of Agricultul Engineers LCCN 82-72554, USA 1982.
- [22] David M. Himmelblau, Balances de material y energía, Prentice Hall, cuarta edición, pp 610, México 1988.
- [23] Hui, Y.H. Bailey's Industrial Oil & Fat Products. Industrial and Consumer Nonedible Products from Oils and Fats. 5th. ed. Wiley-Interscience. USA. 1996.
- [24] Biodiesel Production Quality ,[http://www.biodiesel.org/pdf\\_files/prod\\_quality.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/prod_quality.pdf) , Last Up Date March 11, 2002.
- [25] Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography. ASTM D 6584-00.
- [26] Adam Karl Khan, kinetics and catalyst developepment. Department of chemical engineering at the University of Queensland, Australia 2002.
- [27] Enviromental Protection Agency,Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, EPA420-P-02-001 October 2001

## Apéndice

### Cromatografía

Guía rápida para la operación del cromatógrafo de gases Varian 3300

En éste pequeño manual de instrucciones las letras que esten entre corchetes [] significan teclas o botones del tablero de operación del cromatógrafo. Las letras que estén en mayúsculas y negritas significan letreros que despliega la pantalla del cromatógrafo.

Abrir las válvulas de los gases hasta que marue las presiones de la tabla A1.1.

Tabla A.1.1 Presiones entrada de gases para cromatógrafo.

Gas	Presión en Manómetros de entrada al equipo	
	Psi	Kg/cm <sup>2</sup>
N <sub>2</sub>	80	5.62
H <sub>2</sub>	40	2.81
Aire	60	4.21

Prender el quipo con el SWITCH GENERAL que esta detrás del cromatógrafo en la esquina superior izquierda. ES MUY IMPORTANTE QUE EL CROMATÓGRAFO NO SE ENCIENDA SI NO ESTÁ PASANDO GAS DE ACARREO POR LA COLUMNA.

Después de encendido aparecerá un mensaje de falla en el display indicando que el cromatógrafo se quedó si energía eléctrica, para omitirlo presionar el botón [Reset].

Para encender la llama del detector FID oprimir [Shift] luego [Ignite] por unos 10 segundos y se activará el detector B que es el lugar donde está instalado el FID. Si por algún motivo no enciende la llama el cromatógrafo desplegará un letrero en el display **FLAME OUT** y solo hay que repetir ésta operación.

Para construir un método se oprime

Cada que se alimenta un dato al programa y se presiona [Enter] automáticamente brinca al la siguiente instrucción.

[Build/Modify]

**PRESS SECTION OR TABLE**

[Colum]

**ENTER STARTING COL HOLD TIME**

Dar el tiempo que permanecerá la columna a la temperatura inicial, si solo va a arrancar a la temperatura inicial entonces éste tiempo es cero.

**TEMP PROGRAM COLUM?** En esta sección el programa pide las temperaturas, pendientes y tiempos de cada rampa. Como ejemplo se pondrán las que se manejaron en ésta tesis.

[Yes]

**PRGM 1 FINAL COL TEMP**

180 [Enter]

**PRGM 1 COL RATE IN °/MIN**

15 [Enter]

**PRGM 1 COL HOLD TIME**

0 [Enter]

Hasta aqui se introdujeron los datos de una de las rampas de nuestro programa, pero como nuestro programa tiene 2 rampas el equipo nos hace una pregunta ¿qué si queremos agregar otro programa? Al cual responderemos que sí.

**ADD NEXT COLUM PROGRAM?**

[Yes]

**PRGM 2 FINAL COL TEMP**

230 [Enter]

**PRGM 2 COL RATE IN °/MIN**

7 [Enter]

**PRGM 2 COL HOLD TIME**

0 [Enter]

**ADD NEXT COLUM PROGRAM?**

[Yes]

**PRGM 3 FINAL COL TEMP**

305 [Enter]

**PRGM 3 COL RATE IN °/MIN**

30 [Enter]

**PRGM 3 COL HOLD TIME**

8 [Enter]

Hasta aquí ya se hicieron todas las programaciones de nuestra rampa lo que sigues son las condiciones del inyector y del detector.

**INJECTOR TEMP**

50 [Enter] Se le pone 50 ° C ya que éste inyector no está funcionando para nuestro propósito.

**INITIAL AUX TEMP**

50 [Enter]

**INITIAL AUX HOLD TIME**

0 [Enter]

Una vez que se acaba de hacer toda la programación los mensajes del Display del cromatógrafo no avanzan por lo que hay que oprimir [Reset] para que todos estos valores sean lo que va a utilizar el equipo.

Figura A.1. Secciones generales del cromatógrafo

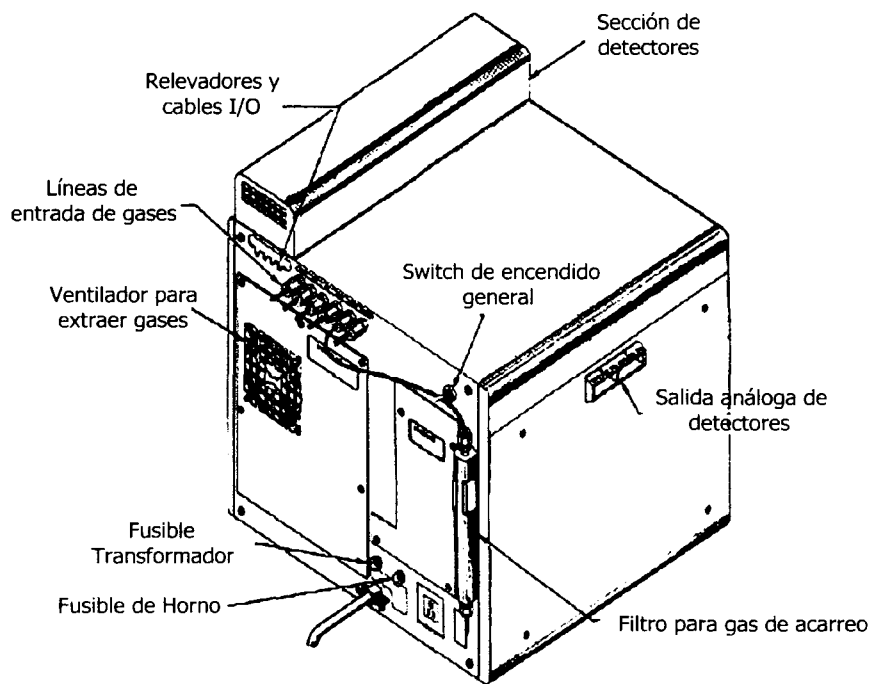


Figura A.1. Tablero general de control del cromatógrafo

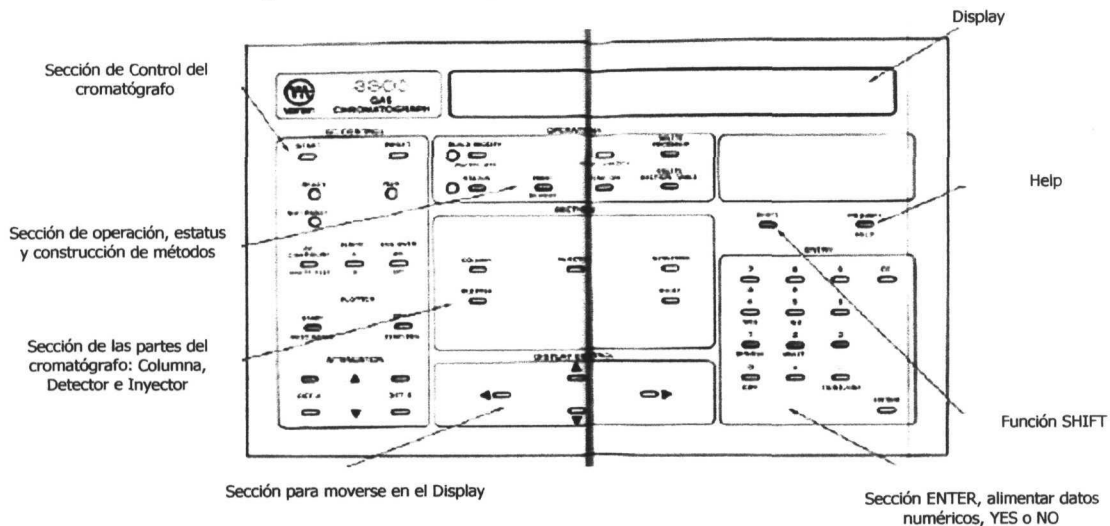


Figura A.3 Fotografía del tablero general de control del cromatógrafo

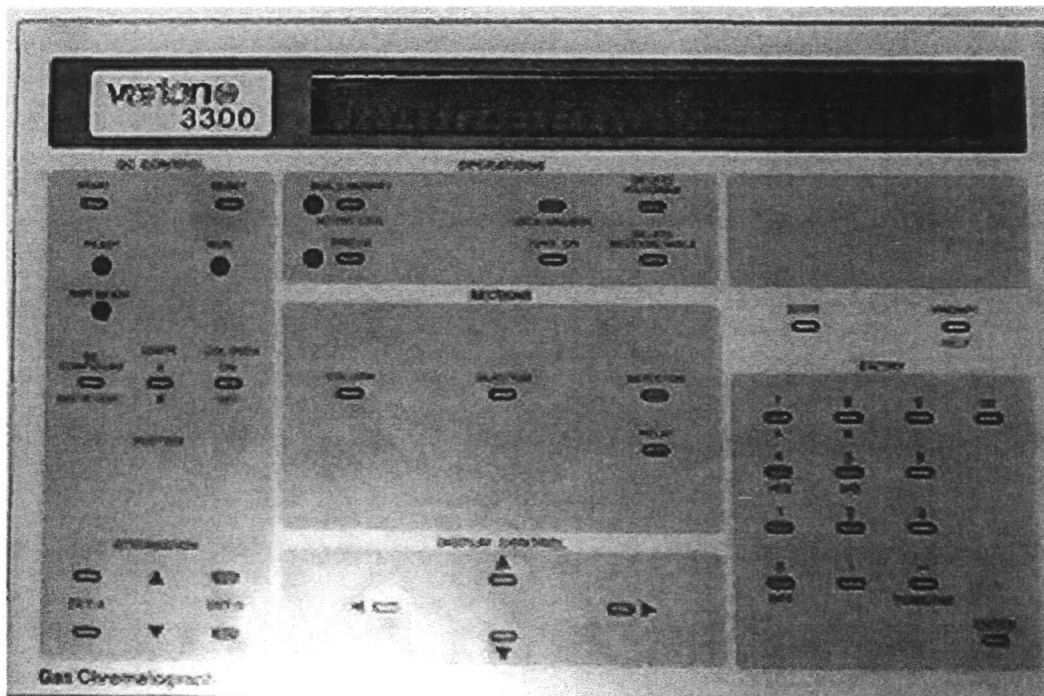




Figura A.3 Fotografía de la sección del horno del cromatógrafo

