

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
INGENIERIA QUIMICA



**Producción de Biodiesel a partir de ACR:
Proceso Actual y Oportunidades de Mejora**

ENSAYO
PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO
QUE PRESENTA:

ARTURO DANIEL GONZÁLEZ GONZÁLEZ

ASESOR:
DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL
CO-ASESOR:
DRA. RUBI ROMERO ROMERO
ASESOR EXTERNO:
DR. ALEJANDRO REGALADO MÉNDEZ

Toluca, México, marzo 2022



Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Química



TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	IV
INTRODUCCIÓN.....	1
DESARROLLO.....	4
1 DEFINICIÓN DE BIODIESEL	7
1.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL BIODIESEL	8
2 PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL.....	10
2.1 PROCESO DE PRODUCCIÓN ACTUAL DEL BIODIESEL	10
2.1.1 Pre-tratamiento.....	11
2.1.2 Tanque de almacenamiento	12
2.1.3 Mezclador	12
2.1.4 Reactor.....	13
2.1.5 Decantador:	14
2.1.6 Destilador.....	16
2.1.7 Filtración:.....	17
2.2 PRETRATAMIENTO DEL ACR PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	17
2.2.1 Filtrado.....	20
2.2.2 Desgomado	20
2.2.3 Valoración	21
2.3 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	22
2.3.1 Variables de la reacción de transesterificación	23
3 SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL.	62
3.1 SEPARACIÓN DEL ALCOHOL	63
3.2 SEPARACIÓN DEL CATALIZADOR	64
4 PURIFICACIÓN DE LA GLICERINA.....	64
5 TIPOS DE PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL: CONTINUO Y DISCONTINUO.....	65
5.1 COMPOSICIÓN GENERAL DEL BIODIESEL SEGÚN SU MATERIA PRIMA.....	65
6 TIPO DE REACTOR	69
6.1 COLUMNA DE CONTACTO O REACTOR TIPO JET	70
7 OPORTUNIDADES DE MEJORA.....	75
CONCLUSIONES.....	77
REFERENCIAS	78



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Propiedades típicas del biodiesel y del diesel.....	9
Tabla 2	Nomenclatura balances y etapas de producción del biodiesel.....	11
Tabla 3	Composición media de los lodos de ACR.....	19
Tabla 4	Composición media ACR.....	19
Tabla 5	Porcentaje de mono, di y triglicéridos en el aceite de palma	24
Tabla 6	Ácidos grasos saturados.	25
Tabla 7	Ácidos grasos insaturados	26
Tabla 8	Porcentaje de ácidos grasos de algunos aceites vegetales.....	26
Tabla 9	Metil-éster a partir de su respectivo ácido graso	27
Tabla 10	Comportamiento de las propiedades fisicoquímicas del biodiesel según el perfil de A.G del aceite de origen	31
Tabla 11	Composición de ácidos grasos propuesta para ACR.....	32
Tabla 12	Composición de ácidos grasos de algunos aceites.	32
Tabla 13	Comparación composición ACR 1 y aceite de algodón.....	32
Tabla 14	Propiedades fisicoquímicas de aceite de algodón	33
Tabla 15	Comparación composición ACR 3 y aceite de palma.....	33
Tabla 16	Propiedades fisicoquímicas de aceite de palma.....	33
Tabla 17	Ejemplos de relaciones molares alcohol:aceite óptimas dependiendo del tipo de esterificación	36
Tabla 18	Resultados empleando metanol con óxidos metálicos dopados.....	46
Tabla 19	Resumen de la literatura para la producción de biodiesel usando catalizadores bifuncionales	51
Tabla 20	Resultados obtenidos empleando metanol con zeolitas.....	53
Tabla 21	Comparación catálisis homogénea y heterogénea.....	61
Tabla 22	Composición típica del biodiesel de ACR.....	66
Tabla 23	Composición típica del biodiesel de palma.....	66
Tabla 24	Composición típica del biodiesel de colza	66
Tabla 25	Composición típica del biodiesel de soja	66
Tabla 26	Composición típica del biodiesel de ricino	66
Tabla 27	Composición típica del biodiesel de jatropha.....	67
Tabla 28	Condiciones de operación producción de biodiesel con catálisis heterogénea	67
Tabla 29	Condiciones de operación producción biodiesel catálisis homogénea.....	68
Tabla 30	Especificaciones técnicas estándares ASTM D6751 y EN 14214	69



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Proceso de producción de biodiesel catálisis heterogénea.....	10
Figura 3	Etapa de almacenamiento.....	12
Figura 4	Etapa de Mezclado.....	12
Figura 5	Etapa de reacción.....	13
Figura 6	Etapa de separación por decantación catálisis heterogénea.....	14
Figura 8	Etapa de destilación.....	16
Figura 7	Etapa de separación: filtración.....	17
Figura 9	Adsorción de FFA y metanol en sus respectivos sitios activos.....	48
Figura 10	Ataque nucleofílico, esterificación y transesterificación.....	49
Figura 11	Formación de FAME's en la superficie del catalizador.....	50
Figura 12	Calidades de glicerina.....	65
Figura 13	Reactor tipo jet del laboratorio de Ingeniería Química.....	73
Figura 14	DTI Reactor tipo jet del laboratorio de Ingeniería Química.....	74



RESUMEN

La importancia combatir la contaminación ambiental a través del uso de energías alternas renovables sustentables es un tema de prioridad en la actualidad, una de estas alternativas es la producción de biodiesel a partir de aceite de cocina residual o ACR, actualmente existen varios métodos de producción de biodiesel, aunque estos métodos cumplen con los estándares de calidad establecidos para el biodiesel, aún se encuentran en proceso de ser optimizados, tal es el caso del proceso de transesterificación.

Este ensayo tiene como finalidad ofrecer una revisión cada una de las etapas de producción del biodiesel por transesterificación de ácidos grasos utilizando ACR como materia prima y proponer oportunidades de mejora en el proceso de producción de biodiesel por transesterificación utilizando catálisis heterogénea.

Las etapas revisadas en este ensayo son 3: la primer etapa es el pretratamiento del ACR para ser utilizado como materia prima, la segunda es la producción de biodiesel por reacción de transesterificación con sus respectivas variables entre las cuales destacan 2, por un lado, el catalizador, en donde se realiza un análisis comparativo entre catálisis homogénea y heterogénea, resultando la catálisis heterogénea una mejor alternativa y por otro lado el reactor, en donde se propone el reactor tipo jet como una mejor alternativa de producción; la tercer etapa es la separación y purificación de los productos principales los cuales son el biodiesel y la glicerina.

Este ensayo se centra en la segunda etapa, en donde a partir de la revisión del tipo catalizador y el tipo de reactor empleados en el proceso de producción se presentan oportunidades de mejora las cuales son el uso de catalizadores heterogéneos bifuncionales y el empleo de un rector tipo jet para la reacción de transesterificación.



INTRODUCCIÓN

Actualmente existe un serio problema con el uso de los combustibles fósiles los cuales son la principal fuente de energía del planeta. El uso de los combustibles fósiles ha causado una gran afectación y deterioro al medio ambiente. Estos combustibles representan aproximadamente el 77% de la energía total utilizada principalmente por los motores de combustión interna. La afectación al medio ambiente se debe a que la combustión de este tipo de combustibles genera gases de efecto invernadero como dióxido de carbono (CO_2) y monóxido de carbono (CO). Otros gases responsables del efecto invernadero son el metano y el Óxido Nítrico. El primero produce un calentamiento por molécula 28 veces superior al CO_2 y el segundo 256 veces (Gates, 2021). Los NO_x (óxidos de nitrógeno), ya en el ambiente, pueden llegar a formar nitratos (NO_3) que se combinan con la humedad del ambiente y forman ácido nítrico (HNO_3) que se traduce en lluvia ácida, dañando así la vegetación y contaminando el agua. Otro tipo de gases resultado de la combustión de los combustibles fósiles son los óxidos de azufre (SO_x), los cuales tienen un comportamiento similar a los óxidos de nitrógeno que al combinarse con la humedad del ambiente forman ácido, provocando así lluvia ácida y afectando el ambiente.

Además de todo lo ya mencionado existe un problema adicional relacionado con el consumo de combustibles fósiles y es que es un recurso de energía no renovable. Esto significa que, aunque el uso de este recurso no fuera tan nocivo para el ambiente se deben buscar fuentes de energías alternas para reemplazar este combustible, el cual se estima que se agotará en 10 décadas de no encontrarse energías alternas efectivas que puedan reemplazarlo (Cabello *et al.*, 2017).

Existen diversas fuentes de energías renovables que han probado su viabilidad energética. Una de estas energías es el biodiesel, el cual tiene grandes ventajas sobre el diesel convencional. Por ejemplo, no contiene azufre eliminando así las emisiones de SO_x , reduce las emisiones de CO casi al 50%, reduce el



desgaste de los motores al tener mayor lubricidad y además es biodegradable, en consecuencia, es menos contaminante que el diesel, además, si se produce a partir de aceite de cocina residual combatimos la contaminación del agua ocasionada por el desecho del aceite de cocina usado. Aunque también tiene algunas desventajas, estas no evitan que sea una alternativa muy viable como energía alterna.

Este ensayo tiene como objetivo principal revisar y analizar cada una de las etapas de producción actual de biodiesel por catálisis heterogénea a partir de aceite de cocina residual (ACR), así como las variables involucradas, como lo son los tipos de catalizadores empleados en la producción de biodiesel y los reactores en los que se lleva a cabo, para establecer oportunidades de mejora.

Este documento contiene, además de ésta, otras dos secciones: desarrollo y oportunidades de mejora. En la sección de desarrollo se presenta una definición de biodiesel, así como las diferentes etapas involucradas en su producción utilizando como materia prima aceite de cocina residual. Por otro lado, en la sección de oportunidades de mejoras, se analizan posibles medios para realizar el proceso de producción de biodiesel de una manera más eficiente, reduciendo el tiempo de producción y mejorando el rendimiento de la reacción de transesterificación. Por último, en las conclusiones se menciona cuál puede ser una de las mejores alternativas de producción de biodiesel utilizando aceite de cocina residual (ACR) como materia prima.

Ya que el proceso de producción de biodiesel a partir de ACR se puede catalizar por dos rutas: catálisis homogénea y catálisis heterogénea, también se hace un análisis de las ventajas y desventajas de cada una. A partir de este análisis se pudo establecer que la catálisis heterogénea es una mejor alternativa que la catálisis homogénea para la producción de biodiesel ya que es un proceso más sustentable. Es importante resaltar que, además de presentar una revisión de los temas mencionados, también se incluye el punto de vista del autor en cada una de las secciones.



En la sección de proceso de producción actual del biodiesel se proporciona un diagrama de flujo y se revisan las diferentes etapas que constituyen el proceso de producción de biodiesel, tales como: pretratamiento del ACR, las reacciones de esterificación y de transesterificación, la separación de los productos de la reacción (biodiesel y glicerina), los cuales van mezclados con el catalizador. El proceso de separación del catalizador dependerá del tipo de catálisis elegida, ya sea homogénea o heterogénea y los productos los cuales son biodiesel y glicerina, se pueden separar de manera sencilla, mediante una decantación por la diferencia de densidades que existen entre las dos fases, por último, para separar el biodiesel de las trazas de alcohol residuales que pudiera contener se utiliza un destilador.

En el proceso de producción de biodiesel, el reactor y el catalizador tienen mayor importancia ya que determinan el tiempo necesario para la reacción y por lo tanto el consumo energético. Es por esto que, en el presente trabajo se aborda con más detalle el tema de catalizadores, con especial énfasis en los catalizadores heterogéneos, ya que se identificó el uso de catálisis heterogénea como una oportunidad de mejora del proceso.

Con respecto a los reactores, se aborda con más detalle el reactor tipo jet, debido a que la investigación realizada hasta el momento en dicho reactor apunta a que también representa una oportunidad de mejora para la producción de biodiesel a partir de ACR.



DESARROLLO

En los últimos años, la demanda de energía se ha incrementado debido a la urbanización y al rápido crecimiento poblacional. De acuerdo con los reportes de 2017 de “The Outlook for Energy”, que muestran una visión de la oferta y demanda de energía a nivel mundial hasta el 2040, se pone de manifiesto que la demanda de diesel y gasolina seguirá aumentando, sobre todo porque el sector del transporte se incrementa a mayor velocidad, a una tasa promedio de 1.3% anual (British Petroleum, 2018).

Debido a este incremento en la demanda de combustibles fósiles es que se deben buscar energías alternas sustentables para abastecer esta creciente demanda de combustible, ya que el diesel y la gasolina son energías no renovables, además de que producen emisiones altamente contaminantes responsables de varias afectaciones al medio ambiente como lo es el cambio climático.

Una alternativa cada vez más sólida y sustentable a corto y mediano plazo son los biocombustibles (biodiesel). El biodiesel es una fuente de energía renovable para satisfacer la creciente demanda de energía para el transporte y reducir notablemente las emisiones de gases de efecto invernadero. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía 2019, el uso de biodiesel en ciudades con un elevado uso de automóviles, los gases de efecto invernadero se reducirían en más del 20%.

El biodiesel es el mejor candidato para ser empleado en los motores de tipo diesel utilizados en transporte urbano y maquinaria pesada sin tener que realizar modificaciones mayores en ellos, tiene eficiencia térmica debido a la reducción de la fricción, ya que su lubricación es más suave tanto con las mezclas de biodiesel-diesel, como con biodiesel puro (B100) (Ogunkunle and Ahmed, 2019a; Enweremadu et al., 2011; Adaileh and Alqdah, 2012). En general, el biodiesel es



seguro de manipular, almacenar y transportar. Si el biodiesel B100 se derrama o se libera al medio ambiente, causa menos daño que el diesel de petróleo, es más seguro porque su punto de inflamación es superior a 130 °C, en comparación con el diesel de petróleo (52 °C). Además de ventajas como su alta biodegradabilidad, es un combustible de combustión limpia, reduciendo gases de efecto invernadero entre un 40 y 65% (Hanaki and Portugal-Pereira, 2018; US EPA, 2018), reducción de emisiones de monóxido de carbono y de óxidos de nitrógeno, en su combustión no se generan productos orgánicos aromáticos, disminuye la emisión de partículas sólidas, no contiene azufre, es altamente biodegradable en el agua y reduce el calentamiento global debido a que emite menos CO₂ (78 % menos) (Demirbas, 2008). Un análisis del ciclo de vida realizado por Argonne National Laboratory (Illinois, USA) reportó que el uso de B100 reduce las emisiones de dióxido de carbono en un 74% en comparación con el diesel de petróleo, de igual forma California Air Resources Board (CARB) reportó valores similares (U.S. Department of Energy).

El CEO de la National Biodiesel Board (NBB) (organismo unificador y coordinador para la investigación y el desarrollo en los Estados Unidos) menciona que el biodiesel es un producto más amigable con el medio ambiente ya que reduce las emisiones de CO en un 48%, no contiene azufre y se degrada en un 98% en un periodo de 21 días (Demirbas, 2008). En 2021 se alcanzó el objetivo de 6 billones de galones de biodiesel, elaborados a partir de una combinación de aceites de cocina reciclado, aceite de soya y grasas animales. Nueva York es una de las ciudades de Estados Unidos que está decidida a reducir las emisiones nocivas procedentes de combustibles fósiles y han hecho del biodiesel parte fundamental para lograrlo (National Biodiesel Board, 2018).

Costa Constantinides, miembro del Consejo de la Ciudad de Nueva York “afirma que el uso del biodiesel es una de las principales soluciones para reducir las emisiones en la ciudad” y “el uso del 5% de biodiesel se traduce en que 40000 autos



salgan de circulación” y para 2034, cuando se utilice 20% de biodiesel, significará que 175000 autos salgan de circulación” (National Biodiesel Board, 2018).

A nivel mundial son varios los países que utilizan biodiesel como combustible en el sector del transporte. Aproximadamente se usan 48 millones de metros cúbicos de biodiesel (Torroba, 2020). Considerando que se utilizan aproximadamente 1.7 billones de litros de diesel de manera global (Díaz, 2020), el biodiesel representa el 3.5% del mercado, de esta manera se ha tratado de mitigar los problemas de contaminación del aire.

Brasil utiliza principalmente soya para la producción de biodiesel. En Argentina, desde 2006, se promulgó una Ley de Biocombustibles, en donde se exige mezclar 5% de biodiesel en diesel fósil a partir de 2010 y 10% desde 2016. Actualmente, Argentina opera un total de 33 plantas de biodiesel y la más grande produce hasta 700 millones de litros por año (Molina y Calzada, 2017).

En 2018, de acuerdo con la German Association of Biodiesel Producers (Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie, VDB), las empresas alemanas produjeron 3.2 millones de toneladas de biodiesel, siendo la colza y el aceite de cocina usado las principales materias primas utilizadas en la producción de este combustible. Alemania es uno de los países que exporta volúmenes importantes de su producción de biodiesel, siendo Holanda el mayor importador de acuerdo con los reportes de la Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen (UFOP). Bélgica, Polonia y Austria son los otros países importadores de biodiesel (NS Energy, 2019).

En México existen 7 plantas destinadas a la producción de biodiesel, 6 de ellas creadas entre 2013 y 2017 gracias a la canalización de 25.1 millones de pesos por parte de SAGARPA. Estas plantas fueron instaladas en los estados de Oaxaca, Puebla, Durango Baja California y Estado de México, la capacidad de producción de biodiesel de estas plantas es de 4 millones 182 mil litros al año, además se han invertido 75.1 millones de pesos en investigación y desarrollo de tecnologías para



la producción de biodiesel en colaboración con la Universidad Autónoma de Chapingo, el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP) y la Universidad Autónoma de Sinaloa. La Secretaría de Agricultura también ha colaborado con una inversión de 31.4 millones de pesos destinados a los estados de Campeche, Morelos y Oaxaca para establecer 4 mil 635 hectáreas de cultivos destinados a la producción de biodiesel (Agencia Quadratín México, 2017).

La séptima y más reciente planta para producción de biodiesel se instaló en la central de abastos de la CDMX. Esta planta se estableció en conjunto con el Instituto Politécnico Nacional (IPN), con una inversión de 4.5 millones de pesos. El objetivo de esta planta es el de abastecer a 200 autobuses de la red de transporte de pasajeros. La capacidad de producción de la planta es de 500 litros diarios de biodiesel. Esta planta se distingue de las otras seis establecidas en la República Mexicana, porque la materia prima para esta planta es aceite de cocina residual (ACR) (Auto motores, 2020).

1 Definición de biodiesel

La ASTM (American Society for Testing and Materials) define al biodiesel como ésteres monoalquílicos de cadena larga de ácidos grasos (FAME). Se encuentra en estado líquido y se obtiene a partir de recursos renovables como aceites vegetales de soya, colza/canola, girasol, palma, grasas animales y aceites usados de cocina, a través de un proceso denominado transesterificación (Alfonso Alvarez, 2013).

Normalmente el aceite vegetal residual contiene ácidos grasos libres, esteroides, fosfolípidos, agua y materia orgánica proveniente de los alimentos sometidos al proceso de cocción, estas impurezas no permiten que se pueda utilizar como materia prima manera directa para producir biodiesel, motivo por el cual es



necesario realizar un pretratamiento del aceite, más adelante en el apartado de pretratamiento del ACR se aborda este punto con más detalle. La composición del ACR dependerá de la fuente y los procesos de cocción a los que fue sometido; sin embargo, en la sección 2.2, Tabla 3 y Tabla 4 se proporciona la caracterización de un ACR reportado en la literatura.

1.1 Ventajas y desventajas del biodiesel

Dentro de las ventajas que ofrece el biodiesel se encuentran (Demirbas, 2008):

- Biodegradable (98% en 21 días)
- Menor emisión de CO (se reduce hasta 48%)
- Menor emisión de NO_x
- Sin emisión de aromáticos orgánicos
- Menor emisión de partículas sólidas
- Sin emisión de SO_x (no contiene azufre)
- Mas seguro para el almacenamiento (120°C-170°C)

Algunas de las desventajas del biodiesel son:

- Presentan algunos inconvenientes y daños en los motores como obstrucciones por su viscosidad debido a esteroides, agua y otras impurezas (Gómez García, 2015).
- Costo (85% proviene del aceite)
- Forma depósitos y oxidación en el tanque y motor.
- Poder calórico inferior al diesel (7,795 kcal/l vs 8,74 kcal/l) (Tejada Tovar *et al.*, 2013)
- Al ser obtenido a partir de aceites vegetales, existe un conflicto por utilizar parte de los cultivos destinados a la alimentación en la producción de biodiesel, ya que esto provoca especulación económica y una sobre explotación del suelo al tratar de producir suficiente materia prima para fines alimenticios y para producción de biodiesel.



Este último punto es la razón por la cual es importante el uso del aceite de cocina residual como materia prima para la producción de biodiesel. Aunque el ACR requiere de un pretratamiento (descrito en la sección 2.2 Pretratamiento del ACR para la producción de biodiesel) para ser utilizado como materia prima del biodiesel, con este aceite se evita el consumo de aceite vegetal para fines alimenticios en el proceso de producción de biodiesel reduciendo de dos maneras la contaminación al ambiente, por un lado el biodiesel es menos contaminante que el diesel común y por otro lado si se usa ACR en la fabricación de biodiesel podemos eliminar la contaminación del agua a causa del desecho del aceite de cocina reciclado, ya que en la actualidad en México no contamos con un protocolo para manejar este contaminante, esto es, se valoriza un residuo, lo cual es un elemento importante en el contexto de economía circular y sustentabilidad.

En la Tabla 1 se contrastan las propiedades del biodiesel y del diesel.

Tabla 1. *Propiedades típicas del biodiesel y del diesel* (Tejada Tovar et al., 2013).

Datos fisicoquímicos	Biodiesel	Diesel
Composición Combustible	Éster metílico Ácidos grasos C12-C22	Hidrocarburo C10-C21
Poder Calorífico Inferior(kcal/kg)	9500	10800
Viscosidad Cinemática a 40°C (cSt)	3.5-5.0	3.0-4.5
Peso específico (g/cm³)	0.875-9.00	0.850
Azufre (%)	0	0.2
Punto de Ebullición	190-340	180-335
Punto de Inflamación	120-170	60-80
Punto de escurrimiento	-15/+16	-35/-15
Número cetano	48-60	46
Relación estequiométrica aire/combustible	13.8	15

2 Producción del biodiesel

2.1 Proceso de producción actual del biodiesel

En la Figura 1 se observa el proceso de producción de biodiesel a partir de ACR. Este proceso incluye las siguientes etapas (Castillo Peña *et al.*, 2013):

- 1.-Pretratamiento del aceite
- 2.-La reacción química
- 3.-Separación del alcohol
- 4.-Neutralización o separación del Catalizador
- 5.-Separación y purificación del biodiesel
- 6.-Purificación de la glicerina en caso de que esta última se desee recuperar.

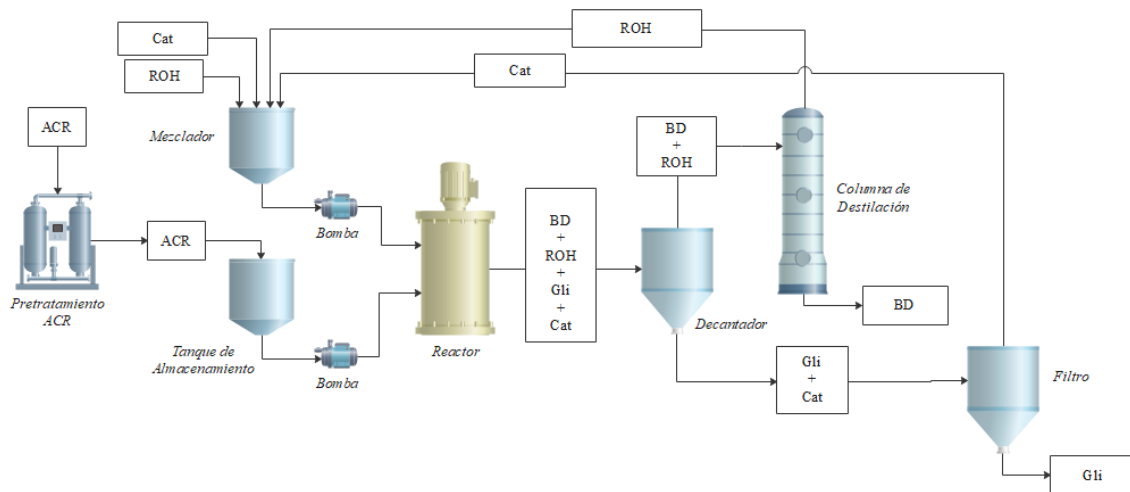


Figura 1 Proceso de producción de biodiesel catalítico heterogéneo

En las secciones siguientes se presenta una descripción de cada una de las etapas mostradas en la Figura 1, así como los balances de materia y energía para cada etapa. La nomenclatura utilizada en estos balances se resume en la Tabla 2.



Tabla 2 Nomenclatura balances y etapas de producción del biodiesel

E	Entrada
G	Generación
S	Salida
C	Consumo
A	Acumulación
H	Entalpía (J)
Q	Calor (J)
Cat	Catalizador (Kg)
ROH	Alcohol (Kg)
BD	Biodiesel (Kg)
Gli	Glicerina (Kg)
ACR	Aceite de cocina residual (Kg)

El balance de materia general es:

$$\boxed{E} + \boxed{G} = \boxed{S} + \boxed{C} + \boxed{A}$$

Este balance se ajustará a cada una de las etapas del proceso ilustrado en la Figura 1.

2.1.1 Pre-tratamiento

La producción de biodiesel a partir de ACR inicia con el pre-tratamiento del aceite, el cual después de ser acondicionado es depositado en un tanque de almacenamiento, por otra parte, en un mezclador se prepara una mezcla del catalizador y el alcohol, esta mezcla puede requerir agitación para el caso de la catálisis homogénea, una vez que tenemos listos tanto el ACR como la mezcla de catalizador y alcohol se alimentan estas dos corrientes al reactor en donde se lleva a cabo la reacción de transesterificación, en esta etapa también se requiere

agitación para favorecer la transferencia de masa en la reacción. Más detalles de esta etapa se proporcionan en la sección 2.2.

2.1.2 Tanque de almacenamiento

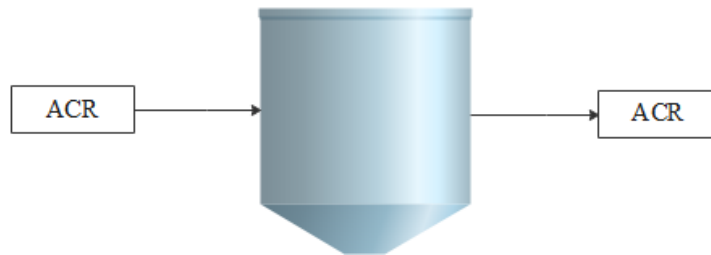


Figura 2. Etapa de almacenamiento

En el tanque de almacenamiento solo ingresa ACR y sale ACR, no existe reacción y no hay transferencia de energía, por lo tanto, la generación, el consumo y la acumulación son igual a cero, entonces, solo queda

$$\boxed{E} = \boxed{S}$$

2.1.3 Mezclador

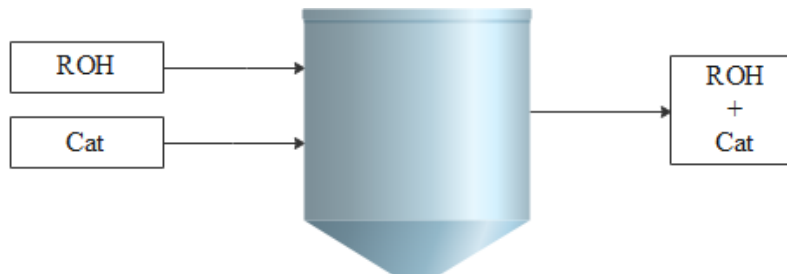


Figura 3. Etapa de Mezclado

En el mezclador no existe reacción y tampoco existe transferencia de energía, así que la acumulación, la generación y el consumo es cero.

$$E = S$$

Dentro del mezclador se combina el metanol con el catalizador, para el proceso heterogéneo, el catalizador se encuentra en estado sólido.

El mezclador solamente es utilizado cuando el reactor es de tipo continuo, cuando el reactor es discontinuo y de tanque agitado, el mezclado se lleva a cabo en el momento de la reacción.

2.1.4 Reactor

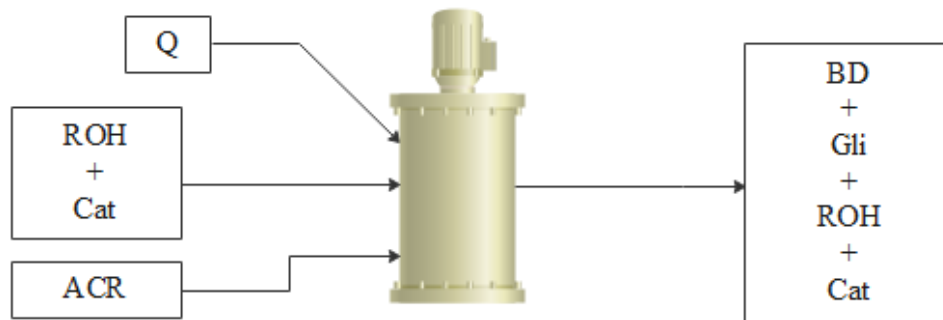


Figura 4 Etapa de reacción

Balance de Materia:

El balance de materia y energía depende del tipo de reactor ya sea discontinuo o continuo. El balance de materia y energía que a continuación se proporciona corresponde al de un reactor por lotes.

$$G = A$$

Balace de Energía:

$$\boxed{Q} + \boxed{G} = \boxed{A}$$

En el reactor es donde se lleva a cabo tanto la reacción esterificación como de transesterificación, por lo tanto, tenemos generación, consumo y en algunos casos acumulación (cuando el sistema es por lotes), por lo regular en la producción de biodiesel se utiliza un reactor por lotes de tanque agitado.

La reacción de transesterificación es endotérmica, por lo tanto, se debe suministrar energía, ya que la temperatura de reacción a la cual se lleva a cabo la reacción varía entre 25 °C hasta los 300 °C (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009), dependiendo del tipo de catalizador. Más detalles sobre las reacciones que ocurren y las variables correspondientes se proporcionan en la sección 2.3.1.

2.1.5 Decantador:

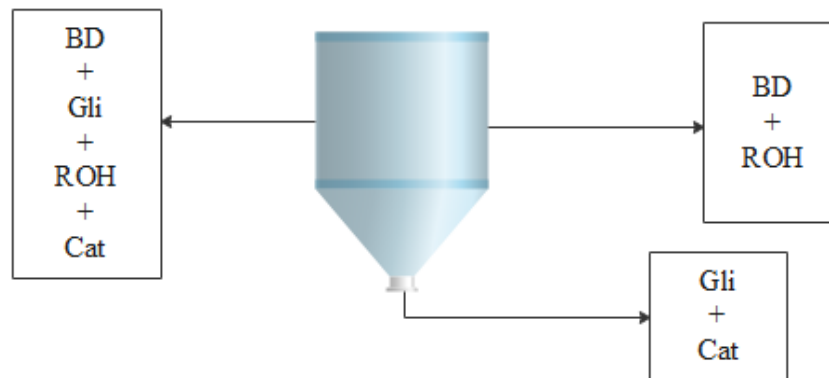


Figura 5 Etapa de separación por decantación catálisis heterogénea



Debido a que en esta operación no se desarrolla una reacción no tenemos intercambio de energía y tampoco tenemos acumulación, ni consumo.

Balance de materia:

$$\boxed{E} = \boxed{S}$$

En el decantador se lleva a cabo la separación entre la glicerina y el biodiesel que salen del reactor. La glicerina al ser más densa que el biodiesel queda contenida en el fondo del recipiente, de este modo se puede separar por decantación, esta etapa puede suceder de dos formas dependiendo del tipo de catálisis utilizada.

En la catálisis heterogénea tanto el catalizador como la glicerina se encuentran en el fondo del recipiente, por lo tanto, al separar la glicerina, ésta también se separa junto con el catalizador el cual se puede recuperar en una fase adicional de purificación de la glicerina, como se puede observar en la etapa de filtrado más adelante, por lo tanto, el alcohol se encuentra en su mayoría en la fase del biodiesel.

En el caso de la catálisis homogénea la glicerina quedará contenida en el fondo del recipiente y se podrá separar por decantación, pero ya que el catalizador se encuentra mezclado con los reactivos, luego de la transesterificación, también permanece mezclado con los productos, por lo tanto, al llevar a cabo la decantación de la fase glicerina con la fase biodiesel ambas fases también contendrán catalizador y alcohol; es por esto que en la catálisis homogénea, se debe realizar una etapa adicional de lavado previa a la destilación, esta etapa de lavado consiste en agregar agua destilada a la mezcla de biodiesel, catalizador y alcohol obtenida de la decantación, con el fin de eliminar el catalizador con la ayuda del agua, esto también se eliminará parte del alcohol de la mezcla.

2.1.6 Destilador

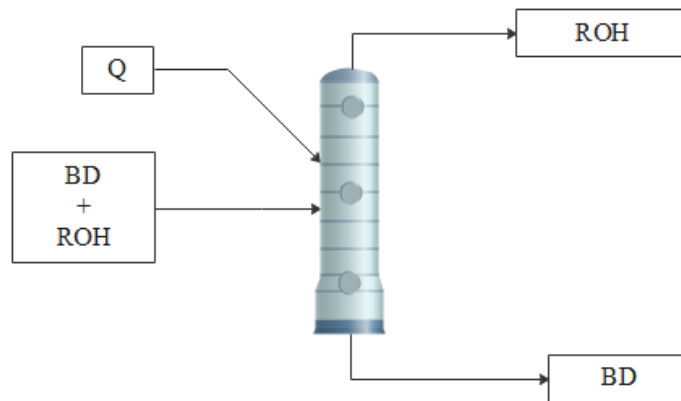


Figura 6 Etapa de destilación

En el destilador entra el biodiesel, el cual, aún se encuentra mezclado con el exceso de alcohol agregado a la reacción para favorecer la formación del biodiesel, en el destilador no existe reacción por lo tanto no existe generación, consumo o acumulación, es decir, la cantidad de biodiesel y alcohol que entra es la que sale. Sin embargo, sí tenemos transferencia de energía ya que para poder separar el alcohol debemos elevar su temperatura hasta su punto de ebullición, el cual para el metanol es de aproximadamente 64.7 °C. En muchos casos la mezcla de biodiesel y alcohol sale del reactor aproximadamente a 60 °C, entonces debemos suministrar calor para poder llevar a cabo la destilación.

Balance de materia:

$$E = S$$

Balance de energía:

$$\sum H_s - \sum H_E = Q$$

2.1.7 Filtración:

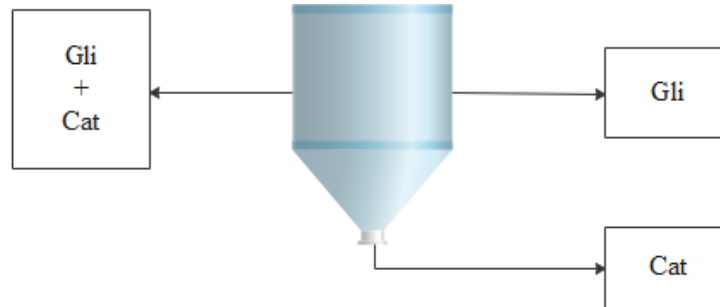


Figura 7 Etapa de separación: filtración

La etapa de filtración solo se lleva a cabo en la catálisis heterogénea. En esta etapa se separa el catalizador contenido en la fase glicerina, al tratarse de catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en estado sólido, por lo cual, es fácil de separar de la glicerina, gracias a esta separación, el catalizador puede ser reutilizado, en esta operación no existe reacción, por lo tanto, no tenemos intercambio de energía, acumulación ni consumo.

Balace de materia:

$$\boxed{E} = \boxed{S}$$

A continuación, se proporcionan más detalles de algunas de las etapas arriba mencionadas.

2.2 Pretratamiento del ACR para la producción de biodiesel

Uno de los beneficios de utilizar ACR como materia prima en el proceso de producción del biodiesel es la reducción de los costos de producción, ya que el aceite vegetal refinado representa entre un 52% y un 58% de los costos de producción del biodiesel (Avellaneda Vargas, 2010), pero para utilizar el ACR como materia prima debemos considerar un pretratamiento antes de realizar la



transesterificación para producir biodiesel, esto con el fin de eliminar todas las impurezas derivadas del proceso de cocción, por lo regular este aceite contiene sólidos, humedad y un alto índice de FFA los cuales disminuyen el rendimiento de la reacción.

Establecer una composición general para un ACR no es posible debido a que es un residuo del proceso de cocción, como se sabe cada proceso de cocción requiere un determinado tipo de aceite y su composición puede afectarse por dicho proceso, ya que factores como la temperatura, los alimentos cocinados, el tiempo de cocción, entre otros factores pueden afectar la composición del aceite vegetal, además, por ser un desecho regularmente se mezcla con otros aceites provenientes de otros procesos de cocción para su eliminación, resultando en una mezcla aleatoria de aceites la cual dependerá del lugar específico donde fue desechada.

El proceso de producción de biodiesel es el mismo ya sea que se utilice como materia prima aceite vegetal o que se utilice un aceite de cocina residual, la diferencia entre ambos procesos radica en dar al ACR un pretratamiento después del cual se obtiene un aceite con características similares a las de un aceite refinado, debido a esto, los catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos pueden ser utilizados con un ACR el cual se ha sometido a un pretratamiento, la única diferencia entre un aceite refinado y un ACR que ha sido pretratado, es que el ACR tendrá una combinación de aceites vegetales, es decir, su perfil de ácidos grasos no corresponderá a la de un aceite vegetal específico como el de girasol o canola, sino que estará compuesto de uno o más aceites vegetales dependiendo del proceso de cocción al cual se haya sometido.

Para las discusiones y análisis de este ensayo se considerará la composición de ACR reportada en las Tabla 3 y 4.

Tabla 3 Composición media de los lodos del ACR (González Canal y González Ubierna, 2015)

Componente	Porcentaje en peso
Aceite	85%
Materia orgánica y agua	10%
Lodos	5%

Tabla 4 Perfil de ácidos grasos del ACR (Hassani et al., 2013)

Componente	Porcentaje en peso
Palmítico	28.91%
Palmitoleico	1.45%
Estearico	0.93%
Oleico	26.51%
Linoleico	27.44%
Linolénico	4.6%
Araquídico	0.33%
FFA	9.85%
Agua	0.03%

En la Tabla 3 se observa que para el ACR caracterizado en ese estudio el contenido de agua promedio de un ACR es de 7%, el cual se encuentra muy por encima del valor máximo establecido el cual es del 0.05%, un alto porcentaje de agua en el aceite resulta en una mayor formación de jabones que disminuirán el rendimiento de la producción de biodiesel.

En la Tabla 4 se observa que para este caso el ACR contiene un índice de acidez de 9.85%, un valor muy por encima del valor máximo deseado para una materia prima de buena calidad, el valor máximo de acidez el cual debe contener un aceite para producción de biodiesel es del 1%, aunque se recomienda un valor de 0.1% para obtener rendimiento de reacción de magnitudes superiores al 95%, es por esta razón que se debe realizar un tratamiento previo al ACR para eliminar



este exceso de impurezas y obtener un biodiesel que cumpla con los estándares establecidos en la Tabla 1.

2.2.1 Filtrado

Se eliminan principalmente residuos sólidos cuyo tamaño de partícula es superior a $11\mu\text{m}$, se puede llevar a cabo a temperaturas entre 40 y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para reducir la viscosidad del aceite con lo cual se reducen los tiempos del filtrado. En esta etapa también se pueden eliminar las ceras y los sebos que se producen en el proceso de cocción, ya sea antes o después del filtrado, manteniendo el aceite a temperaturas menores de los $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Campos *et al.*, 2017).

2.2.2 Desgomado

La finalidad del desgomado es eliminar los fosfolípidos y los fosfátidos contenidos en el aceite. Para tal efecto, se debe calentar el aceite a 90°C , posteriormente se agrega agua a 60°C , la cantidad de agua que se debe adicionar al aceite es alrededor del 2 al 5% del peso del aceite, para hidratar las gomas y hacerlas insolubles en el aceite, posteriormente se pueden eliminar por centrifugación o dejando reposar la mezcla para después eliminar el agua con las gomas por decantación, las impurezas que se pueden eliminar por este método son fosfátidos hidratables, triglicéridos ocluidos y otros compuestos solubles en agua como azúcares (Avellaneda Vargas, 2010).

El procedimiento anterior solo elimina las gomas que pueden ser hidratadas, para la eliminación de las gomas no hidratables se recomienda agregar ácido cítrico o fosfórico 2-5% p/p de aceite para facilitar la separación de las gomas no hidratables, posteriormente se realiza una centrifugación o una decantación para la eliminación de las gomas (Avellaneda Vargas, 2010).



2.2.3 Valoración

Normalmente el ACR contiene FFA derivados del proceso de cocción al cual se somete este tipo de aceite, esto ocasiona un bajo rendimiento de la reacción de transesterificación. La valoración tiene como fin determinar el índice de acidez del ACR, es decir el porcentaje de FFA. Es importante determinar el índice de acidez para elegir el tipo de catálisis a utilizar en el proceso de producción de biodiesel o si ya tenemos elegido el método de producción, establecer si la materia prima es la adecuada para dicho procedimiento, en muchos casos es preferible que si el índice de acidez del ACR es mayor al 2%, se realice un paso adicional en el pretratamiento el cual se denomina esterificación.

Este proceso de valoración se puede realizar de la siguiente manera: se preparan dos soluciones, por un lado, se mezclan 10ml de alcohol isopropílico con 1ml de ACR y se agrega un indicador, por ejemplo, fenolftaleína, la segunda solución consiste en mezclar NaOH y agua destilada al 1% p/p, se titula la primer solución agregando gota a gota la segunda solución hasta observar un cambio de color en nuestra solución que contiene el ACR, los mililitros gastados de NaOH indicarán el grado de acidez del ACR (Campos *et al.*, 2017).

Una vez realizada la valoración podemos determinar la cantidad de NaOH necesaria para la neutralización de los FFA, esto a través del siguiente cálculo: se debe considerar 1gr de NaOH por cada ml gastado de solución al 1% p/p, más 3.5 g de NaOH por cada litro de aceite (Campos *et al.*, 2017).

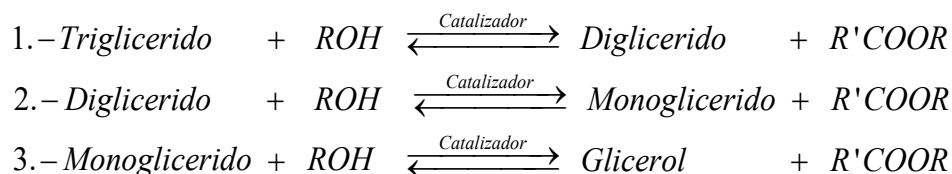
Este paso se realiza en el caso de que nuestro ACR contenga una cantidad mayor al 2% de FFA, el objetivo de la esterificación es reducir la cantidad de FFA en el aceite hasta que sea menor al 2%, preferentemente menor al 1%, para favorecer la formación de los FAMEs en la reacción de transesterificación sobre todo si se va a utilizar catálisis básica.



2.3 Reacción de transesterificación

La transesterificación o alcoholísis utiliza un alcohol de cadena corta como el metanol (metanólisis) o el etanol (etanólisis) para sustituir el radical OH del alcohol por otro radical de un éster proveniente de un triglicérido ya sea de grasa animal o vegetal, obteniendo así una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina. Para que se lleve a cabo este proceso de manera más eficaz es necesaria la presencia de un catalizador el cual puede ser homogéneo o heterogéneo y cada uno de estos puede ser a su vez ácido o básico.

La reacción consta de 3 etapas:



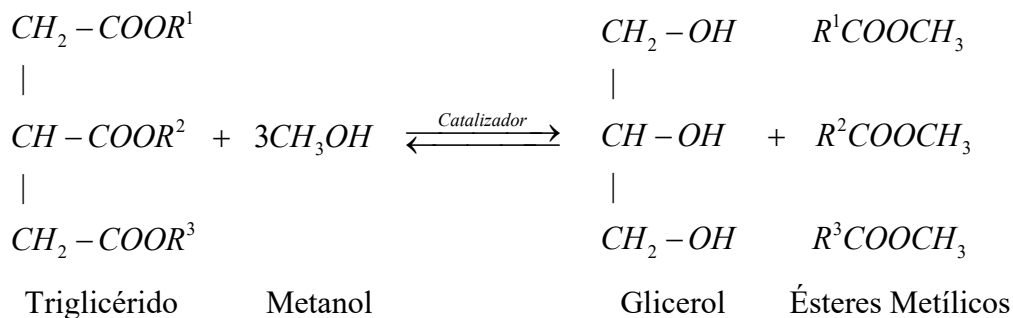
Los R' normalmente suelen ser cadenas largas de hidrocarburos, entonces tenemos que al reaccionar 1 mol de triglicéridos con 3 moles de alcohol, se obtienen 3 moles de biodiesel y 1 mol de glicerina (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009).

Esta reacción se lleva de manera homogénea en fase líquida y debido a que es una reacción en equilibrio o reversible debemos agregar un excedente de alcohol para poder favorecer la formación de productos o bien retirar los productos formados, por lo regular se trabaja con exceso de alcohol utilizando una proporción de 1:6 triglicérido-alcohol en lugar de la necesaria estequiométricamente, la cual es 3:1.

Cada una de las etapas mencionadas anteriormente para la producción de biodiesel tiene su propia velocidad de reacción característica, pero se puede considerar una cinética global, la cual se ajusta de manera adecuada para la reacción sin considerar los productos intermedios centrándose solamente en los



productos finales, es decir los 3 moles de ésteres metílicos y la glicerina, de acuerdo con el esquema siguiente.



(Alfonso Alvarez, 2013)

2.3.1 Variables de la reacción de transesterificación

Existen diferentes variables que afectan la reacción de transesterificación modificando principalmente el porcentaje de producción de los FAME y el tiempo de reacción, los factores que pueden afectar el rendimiento de la producción de biodiesel son los siguientes:

2.3.1.1 Tipo de aceite

Es importante considerar el tipo de materia prima ya que todos los aceites vegetales tienen una composición diferente de ácidos grasos. La diferencia entre uno u otro, radica en los tipos de cadenas de ácidos grasos que integran al triglicérido; por lo tanto, cambian las propiedades fisicoquímicas como la densidad, viscosidad, índice de acidez, porcentaje de ácidos grasos libres y contenido de agua, de tal modo que modifican el proceso de producción del biodiesel. En los aceites vegetales también están presentes diglicéridos y monoglicéridos pero en una proporción muy pequeña comparada con los triglicéridos. La presencia de mono y diglicéridos en el aceite tanto vegetal como en el ACR, reduce el tiempo de reacción; ya que como se observa en las etapas de la transesterificación, los triglicéridos se descomponen en diglicéridos, estos a su vez en monoglicéridos y



por último estos se degradan en glicerol además de la formación de un éster metílico en cada paso. No obstante, el porcentaje de mono y diglicéridos dentro del aceite vegetal es mínima; por lo cual esta reducción en el tiempo de reacción no es significativa, las composiciones de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos varían dependiendo del tipo de aceite. Para el aceite de palma las composiciones promedio son:

Tabla 5 Porcentaje de mono, di y triglicéridos en el aceite de palma (Goh y Timms, 1985)

Acilglicérido	Porcentaje (%)
Triglicérido	93.42
Diglicérido	6.30
Monoglicérido	0.28

Aunque en la tabla anterior se muestra la composición media de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos del aceite palma, el ACR proveniente de aceite de palma no tendrá este perfil, ya que el proceso de cocción altera la composición del aceite como se mencionó anteriormente, esto sucede para todos los aceites vegetales, siendo los triglicéridos, el acilglicérido de mayor proporción en el ACR.

Debido a la variedad de procesos de cocción en los cuales se modifica la composición del aceite vegetal, es difícil establecer una composición de ácidos grasos para el ACR, una composición media de ácidos grasos para el ACR se observa en la Tabla 4. Los ácidos grasos son moléculas hidrocarbonadas de una larga extensión, (los más abundantes contienen entre 12 y 22 carbonos) y un grupo COOH en uno de los extremos; es decir, son ácidos carboxílicos pero que presentan naturaleza lipídica.

Los triglicéridos son ácidos grasos esterificados con moléculas de glicerol; ya que existen diferentes tipos de ácidos grasos, los triglicéridos no siempre se componen por un solo tipo de ácido graso, a esto se le conoce como perfil de ácidos grasos y determina las propiedades del producto (Castillo Fernández, 2018).



Los ácidos grasos se dividen en dos grandes grupos, los ácidos saturados y los ácidos grasos insaturados. Los aceites vegetales están compuestos por triglicéridos, los cuales presentan una combinación de ambos tipos de ácidos grasos, siendo los ácidos grasos insaturados los que se encuentran en mayor proporción en los aceites vegetales, ver Tabla 4.

2.3.1.1.1 Tipos de ácidos grasos

En los siguientes apartados se muestran los diferentes ácidos grasos de los cuales puede estar formado un aceite vegetal, ya sea saturados o insaturados

2.3.1.1.1.1 Ácidos grasos saturados

Su característica radica en que todos los enlaces de la molécula son enlaces simples C-C, existe una gran variedad de estos ácidos grasos:

Tabla 6. Ácidos grasos saturados (Castillo Fernández, 2018).

Nomenclatura común	Número lipídico	Fórmula molecular
Ácido propiónico	C3:0	C ₃ H ₆ O ₂
Ácido butírico	C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Ácido valérico	C5:0	C ₅ H ₁₀ O ₂
Ácido caproico	C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂
Ácido enántico	C7:0	C ₇ H ₁₄ O ₂
Ácido caprílico	C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Ácido pelargónico	C9:0	C ₉ H ₁₈ O ₂
Ácido cáprico	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Ácido undecanoico	C11:0	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
Ácido láurico	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Ácido tridecanoico	C13:0	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
Ácido mirístico	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Ácido pentadecanoico	C15:0	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
Ácido palmítico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Ácido margárico	C17:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
Ácido esteárico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Ácido nonadecanoico	C19:0	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
Ácido araquídico	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Ácido heneicosanoico	C21:0	C ₂₁ H ₄₂ O ₂
Ácido behénico	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Ácido tricosanoico	C23:0	C ₂₃ H ₄₆ O ₂

2.3.1.1.1.2 Ácidos grasos insaturados

A diferencia de los saturados, estos ácidos si contienen dobles enlaces en algunas de las uniones C-C. El número de dobles enlaces se conoce como número lipídico y se indica a continuación de los dos puntos, también es posible indicar el lugar del doble enlace el cual se indica con el símbolo “ Δ ”, por ejemplo, si tenemos 16:1 Δ 9, estamos hablando de un ácido graso con 16 carbonos y un doble enlace ubicado en la posición 9 de la cadena carbonada.

Tabla 7. Ácidos grasos insaturados (Castillo Fernández, 2018).

Nomenclatura común	Número lipídico	Fórmula molecular
Ácido mirístico	C14:1	C14H28O2
Ácido palmitoleico	C16:1	C16H30O2
Ácido oleico	C18:1	C18H34O2
Ácido ricinoleico	C18:1	C18H34O3
Ácido linoleico	C18:2	C18H32O2
Ácido linolénico	C18:3	C18H30O2
Ácido araquidónico	C20:4	C20H32O2

La cantidad de cada uno de estos ácidos grasos contenida en el aceite vegetal depende la materia prima de donde proviene el mismo.

Tabla 8. Porcentaje de ácidos grasos de algunos aceites vegetales (Limachi Valdez et al., 2009).

Aceite Vegetal	Palmítico	Palmitoleico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolénico	Total
Castaña de Brasil	15.0	0.3	10.2	33.5	41.0	0.1	100.00
Castaña de Bolivia	9.4	-	6.8	32.7	51.1	-	100.00
Aceite de Girasol	6.4	-	1.3	21.3	65.7	0.93	95.63
Aceite de Oliva	-	-	-	69.5	7.9	0.6	78.00
Aceite de Linaza	-	-	-	-	56.0	-	56.00
Aceite de Soya	10.1	-	3.6	21.2	51.0	6.8	92.70
Aceite de Canola	3.75	0.25	1.5	59.0	21.5	-	86.00
Aceite de Cacahuete	8.3	-	3.1	56.0	26.0	-	93.40
Aceite de Almendras	-	-	-	-	12.21	0.93	13.14
Aceite de Algodón	19.1	-	1.9	33.1	39.6	-	93.70



Aceite de Maíz	11.0	-	1.7	25.8	58.9	1.1	98.50
Aceite de Sésamo	9.1	-	4.3	45.4	40.4	-	99.20
Aceite de Palma	45.0	-	5.0	40.0	10.0	-	100.00
Aceite de Ricino	1.3	-	1.0	3.5	7.2	0.7	13.70
Aceite Reciclado	8.8	-	4.4	26.6	55.8	2.84	98.44

Como se observa en la tabla anterior existen muchas alternativas de aceites vegetales con un alto porcentaje de ácidos grasos, dependiendo del tipo de ácido graso será el tipo de éster metílico que se forma. Es importante recordar que el proceso de transesterificación no afecta la estructura del ácido graso, la cual se conserva al formar el éster metílico.

Tabla 9. Metil-éster a partir de su respectivo ácido graso (Castillo Fernández, 2018).

Ácido graso	Número lipídico	Metil-éster de ácido graso	Número lipídico
Ácido palmítico	C16:0	Metil Palmiato	C17:0
Ácido esteárico	C18:0	Metil Estereato	C19:0
Ácido oleico	C18:1	Metil Oleato	C19:1
Ácido linoleico	C18:2	Metil Linoleato	C19:2
Ácido linolénico	C18:3	Metil Linoleanato	C19:3

2.3.1.1.2 Propiedades fisicoquímicas

El perfil de ácidos grasos también implica que las reacciones de transesterificación producirán diferentes tipos de alquil-ésteres, es importante tener claro que en cada caso, en consecuencia, cambiarán las propiedades del biodiesel: la estabilidad oxidativa, punto de nube, punto de fluidez, el número de cetano, viscosidad y el calor de combustión (Moreira Santos, 2012) .

2.3.1.1.2.1 Estabilidad oxidativa

La estabilidad oxidativa es la resistencia del biodiesel a los cambios tanto físicos como químicos producidos por la interacción con el medio ambiente, regularmente estos cambios se dan en un estado de almacenamiento del biodiesel.



La estabilidad oxidativa del biodiesel será mayor cuanto mayor contenido de ácidos grasos saturados contenga el aceite del cual proviene el biodiesel, esto se debe a que las insaturaciones son más reactivas comparadas con los aceites saturados, entre más insaturaciones presente el aceite vegetal, el biodiesel producido tendrá una estabilidad oxidativa menor; por ejemplo, el aceite de palma tiene aproximadamente un 45% de ácidos grasos saturados en su composición, por lo tanto, presentará una mayor estabilidad oxidativa comparado con el aceite de ricino que tiene menos del 3% de ácidos grasos saturados en su composición. El ACR de la Tabla 4 tiene una composición aproximada del 30% de ácidos grasos saturados por lo tanto su estabilidad oxidativa será menor que la del aceite de palma, que es el que produce el biodiesel con la mejor estabilidad oxidativa.

2.3.1.1.2.2 Punto de nube y punto de fluidez

Uno de los puntos negativos del biodiesel es su baja tolerancia a bajas temperaturas en las cuales se observa la formación de cristales de cera. A la temperatura a la cual se hacen visibles estos cristales, diámetro > 0.5mm, se le conoce como punto de nube (Moreira Santos, 2012). El punto nube del biodiesel será mayor cuanto mayor sea el contenido de ácidos grasos saturados del aceite vegetal del cual proviene. El punto de nube ocurre a una temperatura ligeramente mayor que el punto de fluidez (Knothe, 2005), en consecuencia la temperatura del punto de fluidez también será mayor para un biodiesel producido a partir de un aceite con contenido elevado de ácidos grasos saturados.

El efecto del contenido de ácidos grasos insaturados en consecuencia disminuye la temperatura del punto nube y del punto de fluidez, en este caso el aceite de palma posee un punto de nube de 16°C (Benjumea *et al.*, 2008), mientras que para el aceite de ricino es de -6°C (Moreira Santos, 2012), lo que implica que el biodiesel producido a partir de aceite de ricino es mejor para usarse en zonas frías.



El ACR contiene aproximadamente un 70% de ácidos grasos insaturados por lo tanto su punto de nube será menor al aceite de palma, se espera que sea similar al de *jatropha*, el cual tiene un punto de nube de 4°C (Sarin *et al.*, 2007) y contiene alrededor del 70% de ácidos grasos insaturados al igual que el ACR.

2.3.1.1.2.3 Número de cetano

El número cetano nos indica la calidad de la ignición del biodiesel, es decir, la resistencia a la detonación, cuanto mayor sea el número de cetano menor será esta resistencia. El mayor número cetano asignado es para el hexadecano ($C_{16}H_{34}$) con un NC de 100, mientras que para el 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano es de 15. El número de cetano se ve afectado por la cantidad de carbonos, cuanto más larga es la cadena, mayor será el número de cetano, la cantidad de ramificaciones tiene un efecto negativo retardando la ignición disminuyendo el número de cetano, es por esto que el hexadecano teniendo una cadena larga de carbonos sin ramificaciones presenta un número mucho mayor de cetano que el 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano; el cual presenta 7 ramificaciones, aunque los dos cuentan con 16 carbonos en su estructura.

La cantidad de insaturaciones también disminuye el número de cetano, en este caso el aceite de palma al tener un contenido de aproximado de 40% de ácido palmítico (18:0) y 43% aproximadamente de ácido palmitoleico (18:1) (Sarin *et al.*, 2007) tiene un numero de cetano de 57.3 (Benjumea *et al.*, 2008), siendo éste de los más altos.

Si se analiza la composición media del ACR de la Tabla 4 que tiene como principales componentes 28.91% de ácido palmítico(16:0), 26.51% de ácido oleico(18:1) y 27.44 de ácido linoleico(18:2) (Hassani *et al.*, 2013), se puede concluir que el número cetano del biodiesel producido será un poco más bajo que el del biodiesel producido a partir de aceite de palma, el cual tiene un número cetano de 57.3 (Benjumea *et al.*, 2008), ya que aunque dos de sus ácidos grasos principales



presentan una cadena más larga de carbonos que los del aceite de palma, contienen en su estructura una mayor cantidad de insaturaciones, es el caso del ácido linoleico que presenta 2 insaturaciones en su cadena.

2.3.1.1.2.4 Viscosidad

La alta viscosidad puede ocasionar problemas en la atomización del biodiesel dentro de la cámara del motor llegando a provocar obstrucciones en los inyectores, los valores establecidos para la viscosidad para la norma ASTM D6751 de Estados Unidos es 1,9 a 6,0 mm²/s y para la norma Europea EN 14214 es de 3,5 a 5,0 mm²/s (Moreira Santos, 2012).

El aumento en la viscosidad depende de la cantidad de carbonos que forman el ácido graso, a mayor cantidad de carbonos mayor será la viscosidad del biodiesel producido, las ramificaciones del ácido graso también aumentan la viscosidad del biodiesel resultante, caso contrario, los dobles enlaces reducen la viscosidad del biodiesel, además la configuración cis o trans de los dobles enlaces también influye en la viscosidad, de modo que la configuración cis resulta en una viscosidad mayor que la configuración trans.

Un aceite formado por una mayor cantidad de ácidos grasos insaturados sin ramificaciones presenta las viscosidades más bajas como es el caso del aceite de girasol que tiene una viscosidad de 4.2 mm²/s y está formado por 89% de ácidos grasos insaturados (Moreira Santos, 2012). Para el ACR de caracterizado en la Tabla 4, el cual tiene una composición aproximada de 30% ácidos grasos saturados y 70% ácidos grasos insaturados, se puede esperar una viscosidad de 6.0 mm²/s ya que ésta es la viscosidad del aceite de algodón de la Tabla 12, el cual tiene una composición similar de ácidos grasos saturados e insaturados al ACR referenciado en la Tabla 4.

2.3.1.1.2.5 Análisis del perfil de ácidos grasos

En la Tabla 10 se puede observar cómo afecta el contenido de ácidos grasos saturados o insaturados a las propiedades fisicoquímicas de un aceite vegetal, tales como la viscosidad, punto de nube, punto de fluidez, número de cetano.

Tabla 10 Comportamiento de las propiedades fisicoquímicas del biodiesel según el perfil de A.G del aceite de origen

	Estabilidad Oxidativa	Punto Nube	Número Cetano	Viscosidad
A.G Saturados				
A.G Insaturados				

De acuerdo con la tabla anterior, si conocemos el perfil de ácidos grasos de nuestro aceite vegetal ya sea refinado o ACR, es posible predecir los valores de sus propiedades fisicoquímicas, lo cual representa una ventaja para establecer el uso del producto final. Por ejemplo, para un biodiesel que se sabe va a estar almacenado, es deseable que tenga una alta estabilidad oxidativa, esta propiedad es mayor si nuestra materia prima contiene un alto índice de ácidos grasos saturados, por lo tanto, en este caso mejor utilizar aceites vegetales como el de palma que contiene alrededor de un 45% de ácidos grasos saturados.

Por otro lado, si lo que se pretende es disminuir la viscosidad y el punto nube del biodiesel para evitar obstrucciones en los ductos de la maquinaria, es preferible producir un biodiesel a partir de un aceite vegetal cuya composición contenga la mayor cantidad posible de ácidos grasos insaturados o incluso poli-insaturados.



2.3.1.1.2.6 Análisis perfil de ácidos grasos ACR

El ACR caracterizado por Hassani *et al* (2013) contiene 30.17% de ácidos grasos saturados, 60.00% de ácidos grasos insaturados y 9.85% de FFA. Este último porcentaje puede corresponder a ácidos grasos saturados, ácidos grasos insaturados o bien a una mezcla de ambos, es por esto que se analizarán las siguientes composiciones propuestas para ACR:

Tabla 11 Composición de ácidos grasos propuesta para ACR

Composición	ACR 1	ACR 2	ACR 3
AG Saturados	30.17%	35.95%	40.02%
AG Insaturados	69.85%	64.92%	60.00%

Con esas composiciones propuestas, los aceites vegetales que se asemejan a la composición del ACR son el aceite de palma y el de algodón.

Tabla 12. Composición de ácidos grasos de algunos aceites (Moreira Santos, 2012).

Aceite	Palma	Algodón
AG Saturados	45.30%	29.60%
AG Insaturados	54.70%	70.40%

La composición propuesta número 1 para ACR es muy similar a la del aceite de algodón de la Tabla 12.

Tabla 13 Comparación composición ACR 1 y aceite de algodón

Aceite	ACR 1	Algodón
AG Saturados	30.17%	29.60%
AG Insaturados	69.85%	70.40%

Se pueden observar composiciones muy similares, aunque se espera que existan ligeras variaciones debido a la composición del ACR con respecto al aceite de algodón como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 14 Propiedades fisicoquímicas de aceite de algodón (Moreira Santos, 2012) y ACR

Propiedades fisicoquímicas	Aceite Vegetal	
	Algodón	ACR 1
Índice de cetano	52.0	Mayor
Viscosidad cinemática (40°C- mm ² /s)	6.0	Mayor
Estabilidad oxidativa (h)	0.1	Mayor
Punto de nube (°C)	-2.0	Mayor
Punto de fluidez (°C)	-4.0	Mayor

Por otro lado, la composición del ACR 3 es muy similar a la del aceite de palma observado en la Tabla 12:

Tabla 15 Comparación composición ACR 3 y aceite de palma

Aceite	ACR 3	Palma
AG Saturados	40.02%	45.30%
AG Insaturados	60.00%	54.70%

Aquí también se esperan valores similares en las propiedades fisicoquímicas, pero con ligeras diferencias:

Tabla 16 Propiedades fisicoquímicas de aceite de palma (Moreira Santos, 2012) y ACR

Propiedades fisicoquímicas	Aceite Vegetal	
	Palma	ACR 3
Índice de cetano	57.3	Menor
Viscosidad cinemática (40°C- mm ² /s)	4.7	Menor
Estabilidad oxidativa (h)	11.0	Menor
Punto de nube (°C)	16.0	Menor
Punto de fluidez (°C)	-	Menor



Por último, dado que el perfil propuesto para el ACR 2 se encuentra entre la composición del ACR 1 y el ACR 3, de igual manera sus propiedades fisicoquímicas se encontrarán dentro del intervalo de valores esperados para el ACR 1 y el ACR 3.

2.3.1.2 Ácidos grasos libres (AGL)

Este parámetro es quizá uno de los más importantes a considerar debido a que si el índice de AGL es mayor a 2%, la cantidad de ésteres metílicos formados en el proceso de transesterificación se ve afectada de manera considerable a tal grado que en algunos estudios se ha visto que con un 5% de AGL el rendimiento de biodiesel solo es del 20% aproximadamente (Alfonso Alvarez, 2013).

Lo que sucede con una cantidad de AGL mayor a 2% es que el índice de acidez es elevado y por lo tanto los ácidos reaccionan con el catalizador alcalino formando jabón en lugar de ésteres metílicos (Alfonso Alvarez, 2013).

Para un mejor rendimiento de ésteres metílicos es recomendable utilizar un aceite con un valor de $AGL < 2\%$ o de preferencia $< 1\%$ para poder realizar el proceso de transesterificación de manera directa; en caso contrario, para un índice de $AGL > 2\%$ se recomienda realizar dos pasos, primeramente, realizar una esterificación del aceite y posteriormente la transesterificación; para la reducción del porcentaje de AGL, se utiliza por ejemplo, H_2SO_4 para convertir los AGL en ésteres incluso en porcentajes muy elevados de 35% de AGL y reducirlos hasta menos del 2% (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009). En la sección 2.3.1.9 se describen otros catalizadores que se pueden emplear para llevar a cabo la esterificación y así reducir los AGL.

2.3.1.3 Humedad

La humedad tiene un efecto negativo en la reacción de transesterificación, ya que el agua puede formar jabones incrementando la viscosidad de la mezcla



además de reducir el rendimiento en la producción del biodiesel, pero no solo reduce la producción de biodiesel, además de esto, al final del proceso de transesterificación se dificulta la separación de la glicerina y el jabón del biodiesel.

La cantidad máxima permitida de agua en el aceite es de 500 ppm (Belén Navas, 2018), ya que los jabones se forman con mucha facilidad en presencia de agua. Por esto, el agua en el aceite es el factor que más reduce el rendimiento de la reacción, por otro lado, el contenido de agua en el biodiesel puede perjudicar los motores y los tanques de almacenamiento al causar corrosión dentro de los mismos.

Generalmente el ACR tiene un alto contenido de agua alrededor del 10% (ver Tabla 4), este contenido de agua al ser agua libre se puede eliminar calentando el aceite a 100°C aplicando agitación para facilitar la evaporación del agua.

También se recomienda que el catalizador no absorba humedad del ambiente para evitar el efecto de saponificación. Se puede eliminar la humedad simplemente calentando a 100°C en horno (Castillo Fernández, 2018).

2.3.1.4 Tipo de alcohol

Se pueden utilizar varios tipos de alcohol como lo son metanol, etanol propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol e isopentanol, aunque los más comunes son el metanol y el etanol, siendo el más usado el metanol debido a varios factores como lo son menor costo, mayor velocidad de reacción con los triglicéridos, menor temperatura de reacción y menor tiempo de reacción. Otro beneficio de usar metanol es que durante la reacción de transesterificación se forma una emulsión entre los ácidos grasos y el alcohol, la cual es más estable y por consecuencia resulta más fácil la separación de la glicerina y los productos (Castillo Fernández, 2018).



2.3.1.5 Relación molar aceite:alcohol

Como ya se mencionó anteriormente la relación molar de acuerdo con la estequiometría de la reacción es 3:1 entre el metanol y el aceite, pero debido a que es una reacción reversible se debe agregar un exceso de alcohol para favorecer la formación del producto. Como se puede ver en las Tabla 28 y Tabla 29 este exceso depende del tipo de catálisis que se utilice, homogénea o heterogénea, ya sea ácida o básica. También el tipo de alcohol influye en el exceso de alcohol necesario, siendo la relación 12:1 del metanol la más recomendada, varios autores han estudiado diferentes relaciones encontrando que las óptimas para cada caso.

Tabla 17. Ejemplos de relaciones molares alcohol:aceite óptimas dependiendo del tipo de esterificación (Alfonso Alvarez, 2013).

Nombre del autor	Esterificación ácida	Esterificación básica
Ramadhas y Sahoo	6:1	9:1
Sharma y Singh	8:1	9:1
Veljkovic	18:1	6:1
Meher	6:1	12:1

El exceso de alcohol puede favorecer a la formación del producto, pero también un elevado exceso de alcohol tiene efectos negativos, uno de estos efectos es que provoca una mayor solubilidad de la glicerina lo cual dificulta el proceso de purificación del biodiesel, aumentando los costos de producción.

2.3.1.6 Temperatura de reacción

La temperatura de reacción depende del tipo de aceite, el tipo de catálisis, el alcohol utilizado y presión a la que se lleva a cabo la reacción.

El aumento de la temperatura tiene un efecto positivo en la reacción ya que, entre otras cosas, disminuye la viscosidad, lo que aumenta la velocidad de reacción



y disminuye el tiempo de reacción. Sin embargo, la temperatura de reacción no deberá ser superior al punto de ebullición del alcohol, si esto sucede, el alcohol se vaporiza ocasionando un bajo rendimiento de la reacción, esto debido a la formación de burbujas en la reacción que limitarán la reacción en las interfases entre el aceite y el alcohol. Por esta razón y como el alcohol más usado es el metanol que tiene su punto de ebullición a 64°C, de manera general se ha establecido la temperatura de reacción de 45 a 60°C, a presión atmosférica.

El tipo de catálisis permite delimitar aún más este rango, debido a que la catálisis homogénea básica favorece la reacción de transesterificación más que la catálisis heterogénea, se puede trabajar con el rango de temperatura inferior del intervalo, pero las conversiones por encima del 95% se obtienen a temperaturas de 60°C. Otro efecto negativo de incrementar demasiado la temperatura es que favorece las reacciones de saponificación lo que disminuye el rendimiento del biodiesel, aunque disminuya el tiempo de reacción.

Existen otros rangos de temperatura óptima no tan comunes, por ejemplo: para el aceite de ricino la temperatura es de 20 a 35 °C usando metanol y NaOH como catalizador al 0.35% en peso de aceite con 1 hora de reacción, para el aceite de soya la temperatura es de 45 a 60 °C con metanol y 1% en peso de aceite de NaOH durante una hora (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009).

Por último, para el ACR previamente tratado, la temperatura puede ser de 95°C con catalizador ácido/base con sulfato férrico al 2% por un lapso de 4 horas de reacción y KOH al 1% en peso del aceite (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009).



2.3.1.7 Tiempo de reacción

Generalmente la conversión de la reacción aumenta si aumenta el tiempo de reacción, antes de considerar los factores que afectan el tiempo de reacción debemos saber que al principio la reacción debe superar la etapa de mezclado y dispersión del alcohol en el aceite, lo que implica una respectiva resistencia a la transferencia de materia, una vez superado esto, la reacción de transesterificación ocurre rápidamente, incluso hay estudios donde bajo ciertas condiciones el aceite de soya y girasol alcanzaron un 80% de conversión en el primer minuto de reacción y de 98% en una hora de reacción (Belén Navas, 2018), para el ACR que ya ha sido pretratado se requieren de 90 minutos de tiempo de reacción para obtener un rendimiento superior al 95% (Caro Becerra *et al.*, 2017).

Al igual que la temperatura de reacción el tiempo de reacción depende de algunos factores como son el tipo de alcohol, el tipo de materia prima, pero el tiempo de reacción está estrechamente relacionado con el tipo de catalizador empleado siendo este factor el más importante a considerar dentro del tiempo de reacción, los tiempos de reacción van desde 10 minutos hasta 20 horas tanto para catálisis homogénea como heterogénea, siendo los tiempos de 45 minutos a 2 horas los más comunes en ambos tipos de catálisis, en la Tabla 28 y Tabla 29 se muestran diferentes estudios realizados bajo diferentes condiciones de reacción.

El tipo de alcohol afecta el tiempo de reacción, siendo el metanol el más usado para obtener el mismo rendimiento que otros alcoholes en condiciones similares con un menor tiempo de reacción, 10% menos que el etanol y 30% en el caso del propanol (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009).

Se ha encontrado que la catálisis ácida requiere de tiempos de reacción mayores que la catálisis básica, esto es debido a que la catálisis homogénea



favorece la velocidad de reacción al encontrarse en la misma fase que los reactivos favoreciendo la transferencia de masa entre los reactivos.

Algunos ejemplos de tiempos de reacción en función de la catálisis son: para aceite usado de cocina con catalizador H_2SO_4 al 4% de peso de aceite, relación molar metanol:aceite 16:1 a $95\text{ }^\circ\text{C}$ con tiempos de reacción de 1, 6 y 10 h el rendimiento fue de 27, 80 y 93% (Wang *et al.*, 2006), en el caso de aceite de ricino con catalizador al 0.5%, relación molar 3:1, a $63\text{ }^\circ\text{C}$, aumenta de 87.81% a 88.90%, con tiempos de reacción de 5 y 90 minutos, respectivamente (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009), para el de aceite de cacahuete, semilla de girasol y soya, con una relación molar de metanol y aceite de 6:1 con 0.5% de CH_3NaO se requiere de 1 hora de reacción para obtener 93-98% de conversión (Alfonso Alvarez, 2013).

En general podemos decir que la mayor parte de la conversión, es decir, hasta un 80% de ésta se alcanza en los primeros 30 minutos de reacción para la mayoría de los casos, de tal manera que por lo regular podemos observar tiempos de reacción de 1 a 2 horas (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009) .

Aunque a mayores tiempos de reacción obtenemos mayor conversión, también debemos tener cuidado de no alargar demasiado la reacción en un intento por obtener rendimientos cercanos al 100%, de manera general tiempos superiores a las 2 horas resultarán en un decremento de la conversión de ésteres metílicos, al generarse nuevamente triglicéridos en la reacción, recordemos que se trata de una reacción reversible(Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009).



2.3.1.8 Agitación

Debido a que la reacción se lleva a cabo con dos sustancias que son inmiscibles, la agitación es importante sobre todo al principio de la reacción para poder evitar que la transferencia de masa limite la reacción, sobre todo en la catálisis heterogénea. En general se han reportado velocidades de agitación mecánica de 200 a 1100 rpm, siendo a partir de 360 rpm cuando se obtienen mejores rendimientos, debido a que con velocidades arriba de 360 rpm se garantiza superar el valor de Reynolds de 10 000, evitando que la transferencia de masa intervenga en la reacción, incluso la forma de agitación también puede influir un poco en el rendimiento de reacción ya que se han reportado algunas mejoras al cambiar de agitación magnética a mecánica pasando de 85.0% a 89.5% bajo las mismas condiciones de reacción (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009).

2.3.1.9 Catalizador

Estudios previos de obtención de biodiesel a partir de aceites de desecho proponen una ruta catalítica de dos pasos:

- 1) Los FFA se esterifican bajo catálisis ácida homogénea para reducir la cantidad de ácidos grasos libres y evitar reacciones de saponificación.
- 2) Una vez reducida la cantidad de FFA, se realiza la transesterificación de triglicéridos (TG) con un catalizador heterogéneo básico y finalmente la separación de productos.

Galván et al. (2014) estudió la producción de biodiesel a partir de un aceite de desecho utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalizador ácido para la esterificación y óxido de calcio (CaO) para la transesterificación obteniendo 86.3% de ésteres metílicos (FAMES). A pesar de los buenos rendimientos que se obtienen



en un proceso de dos etapas, la principal desventaja de estos procesos es la complejidad de las operaciones, sin mencionar los efectos ambientales negativos debido al proceso ácido homogéneo. Actualmente, la nueva tendencia catalítica está orientada a desarrollar un catalizador heterogéneo bifuncional, que puede actuar como un ácido y una base simultáneamente y llevar a cabo la esterificación de FFA y la transesterificación de triglicéridos en un solo proceso. Algunos catalizadores bifuncionales desarrollados en la actualidad son: K/BC-Fe₂O₃ (Liu et al. 2018), Fe₂O₃/MnO/SO₂/ZrO₂ (Alhassan et al. 2015), CaO/La₂O₃ (Lee et al. 2015), Bi₂O₃/La₂O (Nizah et al. 2014).

Dentro de los parámetros que afectan la reacción de transesterificación, el catalizador es de los más importantes, debido a esto es un tema muy extenso por la variedad de catalizadores, los cuales se clasifican en 2 grandes categorías que son los homogéneos y los heterogéneos. Estas categorías se dividen a su vez en básicos y ácidos de manera general.

El tipo de catalizador a utilizar depende mucho del tipo de materia prima con la cual se va a trabajar y el tratamiento previo al cual sometamos el aceite, sobre todo se considera la cantidad de ácidos grasos libres contenidos en el aceite.

2.3.1.9.1 Catálisis homogénea

En este tipo de catálisis el catalizador, básico o ácido, se encuentra en la misma fase que los reactivos.

2.3.1.9.1.1 Catálisis homogénea básica

Este tipo de catálisis es la más empleada actualmente a nivel industrial.



Ventajas con respecto a la catálisis ácida:

- Catalizadores más económicos
- Velocidades de reacción más altas que la ácida (hasta 4000 veces que la ácida) (Belén Navas, 2018)
- Altos índices de conversión (superiores al 90%) (Belén Navas, 2018)
- Condiciones de presión y temperatura bajas, 1atm y 60°C, respectivamente.
- Proceso menos corrosivo para los equipos de producción
- Se requiere menor cantidad de alcohol y por lo tanto los reactores son más pequeños, en consecuencia, menos costosos.

Desventajas:

- Requiere aceite de mayor calidad, el aceite debe tener bajo índice de ácidos grasos libres (<0.5%).
- No debe presentar humedad, ni el aceite ni el catalizador de lo contrario se crean jabones disminuyendo el rendimiento de la reacción.
- La separación del producto al final de la producción es mucho más difícil requiriendo grandes cantidades de agua haciendo el proceso poco sustentable y encareciendo el proceso, este quizá es el punto más negativo dentro de este proceso.

Por lo anterior, es un requisito el acondicionamiento previo del aceite para garantizar las condiciones necesarias para poder emplear este tipo de catálisis, dentro de estos catalizadores los más usados son el NaOH y el KOH, de estos el KOH presenta algunas ventajas, como el hecho de formar menos jabones y que la glicerina producida es menos tóxica, por lo cual es fácil de tratar para ser utilizada en la industria farmacéutica, pero el NaOH es más económico.



Otra buena opción, son el NaOCH_3 y el KOCH_3 , la ventaja de estos radica en que no forman agua dentro de la reacción como los hidróxidos, por lo tanto producen aún menos jabón pero son más caros e inflamables (Avellaneda Vargas, 2010).

La cantidad de catalizador de este tipo utilizado en la reacción oscila entre el 0.4% y 1,5% p/p, además de que se debe evitar el uso de alcoholes de cadena larga, ya que la velocidad de reacción disminuye conforme la cadena de carbonos aumenta.

2.3.1.9.1.2 Catálisis homogénea ácida

Se recomienda el uso de este tipo de catalizadores cuando el aceite contiene un índice de ácidos grasos libres mayor al 1%, como lo son los aceites reciclados de cocina, ya que ayuda a la esterificación de los ácidos grasos libres aumentando el rendimiento del biodiesel, es por esta razón que puede usarse en ocasiones como un primer paso antes de utilizar una catálisis básica.

Dentro de las desventajas de este tipo de catálisis debemos considerar que se requiere de mayor tiempo de reacción y cantidades mayores de alcohol, superiores a la relación 6:1 alcohol-aceite para rendimientos mayores al 90%. Por ejemplo, Wang et al reportaron una transesterificación con metanol y aceite usado de cocina, usando una relación 16:1 y 12 horas de reacción (Enguilo Gonzaga *et al.*, 2021). No se debe utilizar una cantidad mayor al 2% p/p de ácido, ya que puede degradar la materia orgánica, además al igual que en la catálisis básica el contenido de agua disminuye el rendimiento de la reacción debido a que se promueve la saponificación en lugar de la transesterificación, este fenómeno se discute con mayor detalle en la sección 2.3.1.3.

Los catalizadores más comunes en este tipo de catálisis son: H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 y los ácidos sulfónicos, siendo de estos el más utilizado el ácido sulfúrico debido a su bajo costo y a que presenta propiedades higroscópicas.



2.3.1.9.2 Catálisis Heterogénea

En la catálisis heterogénea los catalizadores se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos, para la reacción de transesterificación se encuentran en estado sólido.

Actualmente el litro de diesel en USA cuesta 0.71 dólares, mientras que los biocombustibles cuestan 1.45 dólares (Gates, 2021). Es por esto que se necesita el desarrollo de catalizadores que presenten una menor lixiviación para poder ser incorporados en procesos de producción continuos, ya que con esto se simplificarían las etapas de separación y purificación, haciendo al biodiesel competitivo económicamente frente a los combustibles fósiles.

Los catalizadores heterogéneos al ser normalmente sólidos inorgánicos pueden presentar un perfil ácido, básico o bifuncional. Existen catalizadores desarrollados a partir de sílice y otros óxidos metálicos también han demostrado ser una buena alternativa para la producción de biodiesel. Por otro lado, tenemos las enzimas y las hidrotalcitas, aunque han presentado rendimientos menores que los óxidos metálicos, aún se encuentran en desarrollo. En este punto, es importante señalar que cada vez tenemos más posibilidades de diseñar catalizadores ideales para cada combinación de aceite y alcohol (Costarrosa *et al.*, 2018).

2.3.1.9.2.1 Catálisis Heterogénea básica

Este tipo de catálisis presenta algunas ventajas frente a las demás alternativas mencionadas, incluso frente a la catálisis heterogénea ácida; la velocidad de reacción, por ejemplo, es hasta 50% mayor a la catálisis heterogénea ácida (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009), igual que la catálisis homogénea básica, pero con la ventaja de la mayor facilidad para separar y reutilizar el catalizador.



Quizá una de las restricciones para poder obtener rendimiento superior al 90% con estos catalizadores es usar aceite con humedad menor a 500 ppm, con un índice de ácidos grasos menor al 1% al igual que en la catálisis básica homogénea.

Como se mencionó con anterioridad, este tipo de catalizadores tiene una gran variedad de alternativas por lo cual se divide en 5 categorías:

A) Óxidos de metales puros

Los catalizadores que son usados con más frecuencia son los formados con óxidos metálicos alcalinos y alcalinotérreos, ya que son una alternativa económica, no son solubles en el alcohol y no son tóxicos, se forman a partir de la calcinación de sus hidróxidos y carbonatos correspondientes (Sahu *et al.*, 2018), la fuerza de sus sitios básicos determina su nivel de actividad la cual sigue este orden de magnitud $MgO < CaO < SrO < BaO$ (Zabeti *et al.*, 2009).

Los comúnmente usados son el MgO que ha probado una efectividad de 95% a 180°C con metanol (Belén Navas, 2018), pero el CaO es el más usado por ser más económico y encontrarse de manera natural ya sea en forma de roca o en la cáscara de huevo en los moluscos, además de no ser tóxico, se obtienen buenos rendimientos, arriba del 90% en varios casos, con relaciones molares alcohol:aceite que van desde 6:1 hasta los 15:1, con rangos de temperatura muy cercanos a los 60 °C (Sahu *et al.*, 2018).

En un estudio desarrollado utilizando ACR como materia prima, se obtuvo un rendimiento del 97% con catalizador de CaO obtenido de cáscaras de huevo. Este rendimiento, además de ser muy alto, se obtuvo a temperatura ambiente. Esto implica un considerable ahorro de energía, la relación molar utilizada fue de 6:1 metanol:aceite, con un tiempo de reacción de 11 horas (Piker *et al.*, 2016).



Otro estudio con buenos resultados reportó un promedio de 92.81% de rendimiento, con una relación molar de 15:1 alcohol:aceite, durante 2 horas de reacción a una temperatura de 60°C (Lani *et al.*, 2019).

Un aspecto que puede afectar la reutilización del catalizador es que el efecto del agua y del CO₂ de la atmósfera envenenan la superficie del CaO; sin embargo, éste puede ser reactivado térmicamente (Granados *et al.*, 2007).

B) Óxidos de metales mixtos o dopados.

Cuando agregamos un metal a la superficie del óxido podemos aumentar su actividad catalítica, con esto no solo aumentamos su actividad, además mejoramos su estabilidad e incrementamos su basicidad, los óxidos que comúnmente se usan para el dopaje son CaO, MgO y BaO, los cuales suelen doparse con Li, Na y K, por ejemplo, para el BaO (Belén Navas, 2018).

Tabla 18 Resultados empleando metanol con óxidos metálicos dopados

Catalizador	Aceite	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	Referencia
Li/MgO	Soja	2	86.9	Wen <i>et al.</i> , 2010
MgO	Soja	2	3.5	Wen <i>et al.</i> , 2010

En la Tabla 18 se muestra claramente el efecto del dopaje en el caso del MgO, en donde su rendimiento fue del 3.5% sin dopar y de 86.9% dopado con litio. Aunque este tipo de catalizadores presentan muy buenos rendimientos aún persiste en ellos el problema de la lixiviación.

Este tipo de catalizadores también ha sido probado con ACR con rendimientos muy similares a los obtenidos para aceites refinados. Ayoub *et al.*, (2016) reporta 78.4% de rendimiento utilizando ACR de palma con una temperatura de 90 °C durante 3 horas y relación molar 12:1 alcohol:aceite. En este estudio se



empleó tanto metanol como etanol, se realizaron 3 ciclos del catalizador, en ambos casos el catalizador redujo su actividad en el tercer ciclo lo que ocasiona un decremento en el rendimiento, siendo menos significativo en el caso de los experimentos realizados con etanol.

En otro estudio, Ma *et al* (2016), obtuvo un rendimiento de 95.2% con una relación molar de 6:1 alcohol:aceite. En este estudio se trabajó con una mezcla de alcoholes metanol:etanol con una relación de la mezcla de 4:2, a una temperatura de 80°C durante 2.5 horas. En este estudio también se realizaron varios ciclos del catalizador siendo en total 7 ciclos durante los cuales el catalizador mantuvo un rendimiento de más del 80%. Después de cada ciclo era necesario un tratamiento térmico a 500°C durante una hora para remover impurezas y mantener la actividad catalítica.

C) Óxidos de metales mixtos

Son una gran alternativa al presentar un carácter bifuncional, esto significa que pueden realizar tanto catálisis ácida como catálisis básica, esta característica les permite llevar a cabo la esterificación mediante catálisis ácida y con la catálisis básica llevan a cabo la transesterificación, gracias a esto es el catalizador más adecuado para ser utilizado con ACR, el cual presenta un índice de acidez superior al 2% por lo que requiere una esterificación previa al proceso de transesterificación.

El carácter bifuncional de este tipo de catalizadores está dado por los sitios activos existentes en el catalizador, estos sitios activos son de dos tipos: ácidos (A^+) y básicos (B^-). Gracias a estos dos tipos de sitios activos es posible realizar la esterificación y la transesterificación mediante 3 pasos:

- 1) Adsorción. En este paso el grupo carbonilo del ácido graso libre es adsorbido por el sitio activo ácido formando un carbocatión, mientras que en el sitio

activo básico se adsorbe el metanol formando un anión con el oxígeno del grupo hidroxilo (Enguilo Gonzaga *et al.*, 2021).

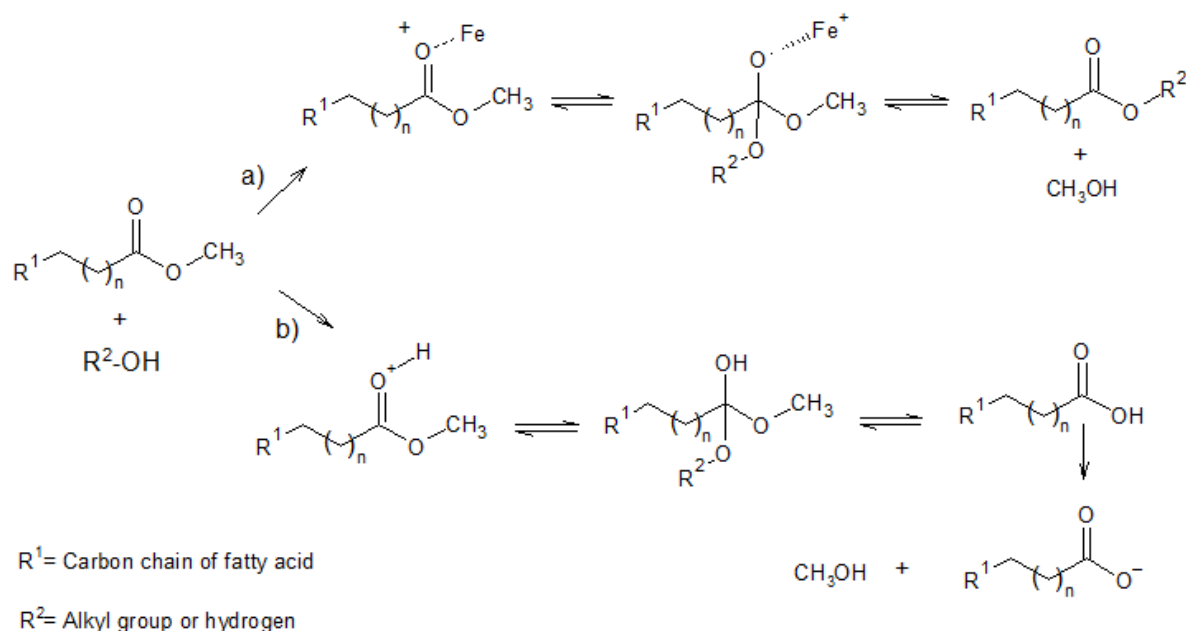


Figura 8. Adsorción de FFA y metanol en sus respectivos sitios activos (Enguilo Gonzaga *et al.*, 2021).
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

- 2) Reacción en la superficie catalítica. Ya en la superficie del catalizador, el grupo hidroxilo del metanol “ataca” al carbocatión formado en el sitio activo ácido dando lugar a la esterificación. Además también ocurre un segundo ataque nucleofílico del anión formado por el oxígeno en el sitio activo básico hacia el grupo carbonilo del triglicérido, siendo esta una reacción de transesterificación (Enguilo Gonzaga *et al.*, 2021).

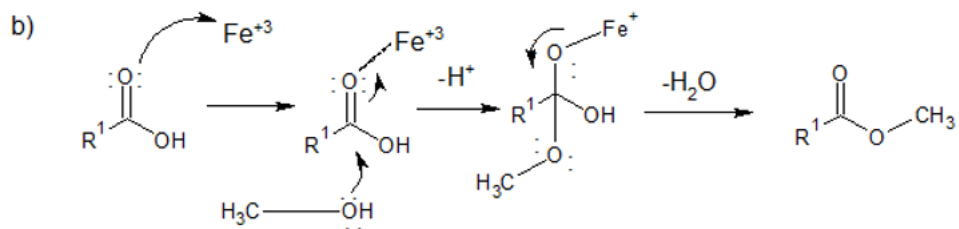
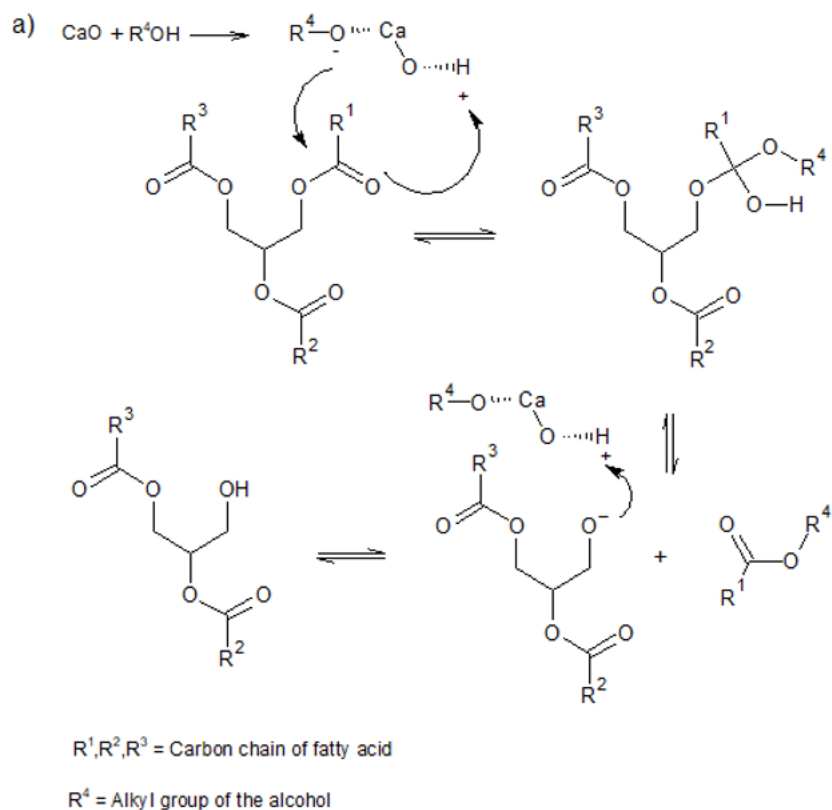
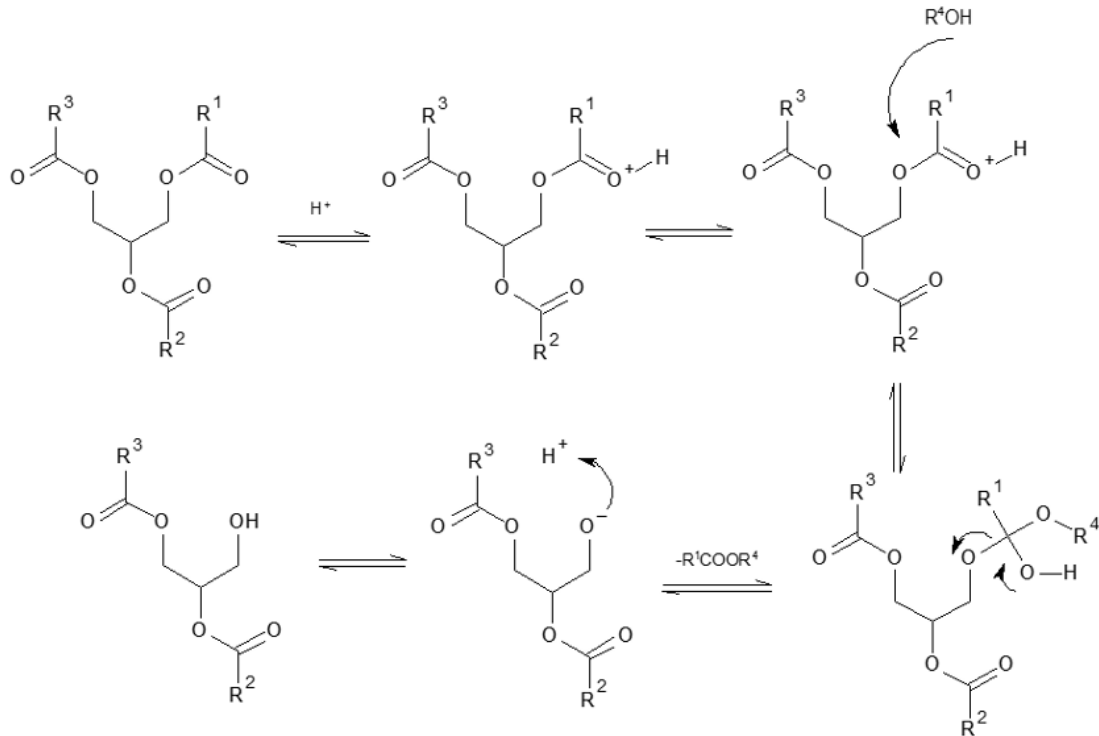


Figura 9 Ataque nucleofílico, esterificación y transesterificación (Enguilo Gonzaga *et al.*, 2021).
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>



R^1, R^2, R^3 = Carbon chain of fatty acid

R^4 = Alkyl group of the alcohol

Figura 10 Formación de FAME's en la superficie del catalizador (Enguilo Gonzaga *et al.*, 2021).
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

3) Desorción. En este paso se obtienen los FAME formados por la desorción del grupo hidroxilo y los alquil-triglicéridos de la superficie del catalizador, esto debido a la ruptura de los grupos OH^- y un H^+ , desprendiendo como subproducto H_2O y de la ruptura de la unión carbón-oxígeno que junto a la liberación de un H^+ en el sitio activo básico forman como residuo un grupo hidroxilo unido a un radical R (Enguilo Gonzaga *et al.*, 2021).

Estos catalizadores de óxidos metálicos mixtos representan una alternativa para la producción de biodiesel a partir de ACR, ya que tienen algunos beneficios, por ejemplo, ya no es necesaria la esterificación en el pretratamiento del aceite eliminando así el uso de H_2SO_4 , lo que representa un ahorro en el proceso de producción del biodiesel, además estos catalizadores tienen otras ventajas: su bajo

costo, su selectividad y que tienen una elevada actividad catalítica; entre ellos encontramos los óxidos de Cr, Fe, Cu, Co y Mn. Su importancia radica en que pueden catalizar la oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles, como en muchos de los catalizadores heterogéneos sus propiedades catalíticas están determinadas por el método de preparación, y algunos factores más (Enguilo Gonzaga *et al.*, 2021).

En la Tabla 19 se resumen los resultados obtenidos en varios trabajos que estudiaron el empleo de catalizadores bifuncionales con ACR y con aceite refinado. Es importante notar que la investigación está dominada por catalizadores base hierro y calcio. Se observa que los FAMEs obtenidos dependen tanto de las fases presentes en el catalizador como de la materia prima. Estos dos aspectos impactan además de la temperatura de operación, la concentración de catalizador, la cantidad de metanol utilizada y el tiempo de reacción. En términos económicos y ambientales, se debe buscar que se alcance la mayor cantidad de FAMEs en el menor tiempo y con una temperatura lo más baja posible, ya que ambas variables afectan directamente la energía consumida por el sistema. Además de este consumo energético, también se debe considerar el consumo energético durante la síntesis del catalizador. Es importante recordar que el consumo energético no solo implica energía consumida para producir energía, sino también emisiones al ambiente que son consideradas cuando se realiza un análisis de sustentabilidad de cualquier proceso (Alanis-Ramírez *et al.*, 2021).

Tabla 19 Resumen de la literatura para la producción de biodiesel usando catalizadores bifuncionales

Catalizador	Materia Prima	Condiciones de reacción				Esteres metílicos [%]	Referencias
		T [°C]	Proporción Metanol: aceite	Peso catalizador [%p]	Tiempo de reacción [h]		
Fe ₂ O ₃ /CaO	ACR	60	12:1	10	1	89	(Enguilo Gonzaga <i>et al.</i> , 2021)
Fe ₂ O ₃ /CaO	ACR	60	25:1	10	1	90	(Enguilo Gonzaga <i>et al.</i> , 2021)
MgO/Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	Aceite Camelina	70	12:1	4.9	4.1	99	(Rahimi <i>et al.</i> , 2021)
α-Fe ₂ O ₃ /AlOOH	Aceite usado de algodón	60	6:1	3	3	95	(Mokhatr Mohamed y



α -Fe ₂ O ₃ /AlOOH (γ -Al ₂ O ₃)	Aceite usado de algodón	60	6:1	3	3	94.3	El-Faramawy, 2021)
CaSO ₄ /Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	Aceite crudo de jathropa	120	9:1	12	4	94	(Mohamed <i>et al.</i> , 2020)
Fe ₂ O ₃ /CaO	Aceite de frituras	65	15:1	1	3	92	(Teo <i>et al.</i> , 2019)
Na/NaOH/Al ₂ O ₃	Aceite de soya	60	20:1	5	2	100	(Ezzah-Mahmudah <i>et al.</i> , 2016)
CaO/La ₂ O ₃	Aceite crudo de Jathropa	160	25:1	3	3	98.76	(Chiang <i>et al.</i> , 2020)
CAWS-(γ)SO ₄	PFAD (Destilado de ácidos grasos de palma)	80	15:1	5	3	98	(Lee <i>et al.</i> , 2015)
CaO/ γ -Al ₂ O ₃	Aceite de girasol refinado	60	9:1	0.55	5.22	97.8	(Syazwani <i>et al.</i> , 2019)
W _x Mo _y /CaO	PDWO (Aceite usado de palma sin refinar)	70	15:1	2	2	96.2	(Marinković <i>et al.</i> , 2018)
CaFe ₂ O ₄ /Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Aceite de soya y aceite de jathropa	100	15:1	4	2	85.4	(Mansir <i>et al.</i> , 2021)
CaO/SA (22.4)-FS	Aceite de oliva	62	6:1	2	4	96.01	(Xue <i>et al.</i> , 2014)
4Mn-6Zr/CaO	Aceite de cocina reusado	80	15:1	3	3	92.1	(Khandan <i>et al.</i> , 2020)
Fe ₃ O ₄ /CaO	Aceite de palma fuera de grado	70	10:1	1	2	90	(Mansir, Teo, Rabi, <i>et al.</i> , 2018)
Cellulose/CaO-Fe ₂ O ₃	Aceite de coco	60	12:1	3.6	5	89.2	(Helwani <i>et al.</i> , 2020)
Mo-Zr/CS	Aceite de cocina reusado de palma	80	15:1	3	3	90.1	(Helmiyati y Masriah, 2019)
CaO@ γ -Fe ₂ O ₃	Aceite de soya deshidratado	70	15:1	2	3	98.8	(Mansir, Teo, Rashid, <i>et al.</i> , 2018)
							(Shi <i>et al.</i> , 2017)

D) Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos los cuales cuentan con un esqueleto aniónico rígido. Este esqueleto tiene tanto canales como cavidades muy bien delimitadas. Las zeolitas son capaces de atrapar moléculas que pueden ser removidas o reemplazadas, esto gracias a que en sus cavidades se encuentran cationes metálicos que se pueden intercambiar, los cationes más comunes son el Na⁺ y el K⁺ (Castellar Ortega *et al.*, 2014).



La fórmula general de la composición de una zeolita es $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, donde "M" es un catión de valencia "n" que balancea la carga aniónica de la estructura formada por el aluminosilicato (Smart *et al.*, 1995).

Una manera de solucionar el problema de la lixiviación consiste en soportar los catalizadores en alúmina o sílice. Con esto la actividad catalítica estará no solo ligada a la basicidad del catalizador, sino que, además dependerá de la morfología de la superficie. Esto quiere decir, que aspectos como el volumen del poro y la superficie específica serán importantes dentro de la reacción. Por otro lado, la basicidad ahora dependerá del tipo de soporte utilizado, de la carga metálica del mismo, del método de preparación y de la temperatura de calcinación (Endalew *et al.*, 2011).

Se han realizado estudios con diferentes catalizadores a base de potasio soportado de diferentes maneras: KI/Al_2O_3 , KF/Al_2O_3 , K_2CO_3/Al_2O_3 , KOH/Al_2O_3 o KNO_3/Al_2O_3 , de los cuales los dos primeros presentaron una mayor actividad, para el caso del catalizador KF/Al_2O_3 el rendimiento fue de 99.6% a una temperatura de 60°C, con un tiempo de reacción de 8 horas, la relación de metanol:aceite fue de 15:1, por otro lado para el KI/Al_2O_3 el rendimiento fue de 90% a 65°C, con una relación metanol: aceite de 15:1 y un tiempo de reacción de 8 horas (Boz y Kara, 2009) aunque la alúmina es la más usada en este tipo de catalizadores también existen estudios donde se utilizan sílices y silicatos soportando CaO o Na .

Tabla 20 Resultados obtenidos empleando metanol con zeolitas

Catalizador	Aceite	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	Referencia
$NaOCH_3/Al_2O_3$	Colza	2	60	Bota <i>et al.</i> , 2010
CaO/SiO_2	Soja	8	95	Samart <i>et al.</i> , 2010
$NaSiO_3$	Soja	1	95	Guo <i>et al.</i> , 2010



Debemos destacar de entre estos últimos, los resultados obtenidos por Guo (2010), ya que utilizó Na soportado en SiO_3 obteniendo un 95% de rendimiento. Lo importante de este estudio fue que se trabajó con un aceite con alto contenido de agua (>500 ppm) y ácidos grasos libres (>2%FFA).

E) Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas han cobrado interés en la producción de biodiesel debido a que tienen buena actividad y presentan resistencia a la presencia de agua (Di Serio *et al.*, 2006). Las hidrotalcitas son arcillas aniónicas y básicas, su estructura está formada por una doble capa de hidróxidos que contiene a los metales coordinados octaédricamente, separados por una capa intermedia de los aniones que balancean el exceso de la carga. La fórmula general de las hidrotalcitas es $M^{2+}_{1-x}M_x^{3+}(\text{OH}_2)^{x+}(\text{A}_{x/n})^n \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Oviedo *et al.*, 2017).

En uno de los estudios consultados utilizando la hidrotalcita de magnesio para preparar biodiesel a partir de metanol y aceite de soya se obtuvo un rendimiento del 95% a 180°C (Di Serio *et al.*, 2006). Estudios más recientes se han efectuado utilizando ACR, obteniendo rendimientos incluso más elevados del 97.7%, utilizando una relación molar alcohol:aceite de 3:1, temperatura de 160°C y una presión de 300 Pa (Sun *et al.*, 2017), además se han obtenido rendimientos del 86.2% con una relación molar alcohol:aceite 8:1 a 65°C con un tiempo de reacción de 3 horas (Costarrosa *et al.*, 2018).

Por lo tanto, se puede concluir que una de las principales desventajas del uso de hidrotalcitas es que requiere una temperatura mayor a 60 °C para obtener rendimientos arriba del 90%.



2.3.1.9.2.2 Catálisis heterogénea ácida

La catálisis heterogénea ácida es una buena alternativa para la producción de biodiesel, ya que al igual que la catálisis ácida homogénea presenta una tolerancia superior a los ácidos grasos libres en el aceite (Lam *et al.*, 2010), además de que permite la esterificación y la transesterificación de manera simultánea, de tal manera, que el rendimiento de la reacción se ve favorecido, además, permiten la eliminación de la etapa de lavado, se pueden regenerar, reutilizar y es relativamente fácil separarlos del biodiesel y de la glicerina resultante del proceso de transesterificación (Issariyakul y Dalai, 2014).

Una característica que representa una gran ventaja de este tipo de catalizadores sobre la catálisis homogénea, es que presentan un nivel bajo de corrosión hacia los equipos industriales (Loteró *et al.*, 2005), esto debido a que el catalizador no se mezcla con los reactivos y no está en contacto con las paredes de los equipos, por lo cual son adecuados para utilizarse en procesos con reactores continuos, de esta manera se disminuyen los costos de separación y purificación.

Las características deseadas para estos catalizadores son: contener una elevada cantidad de sitios ácidos, así como gran cantidad de poros y muy importante, una superficie hidrofóbica (Kulkarni y Dalai, 2006). Dentro de esta categoría podemos encontrar:

A) Óxidos metálicos

Estos óxidos pueden impregnarse de un ácido como H_2SO_4 para formar sitios ácidos más fuertes. Los óxidos metálicos más comunes son ZrO_2 , TiO_2 y SnO_2 (Lam *et al.*, 2010).

Además pueden combinarse con Al_2O_3 y WO_3 para formar los llamados superácidos (Furuta *et al.*, 2004), de igual manera el TiO_2 puede combinarse con



SiO₂ lo cual mejora de manera significativa la superficie específica del mismo (Peng *et al.*, 2008).

B) Zeolitas

Este tipo de catalizadores no representan un peligro para el ecosistema, además de que tienen una elevada superficie específica, las zeolitas están constituidas por AlO₄ y SiO₄ enlazados mediante átomos de oxígeno, su fórmula general es $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, donde M es un catión que balancea la carga aniónica de la estructura (Castellar Ortega *et al.*, 2014).

Su estructura y algunas de sus características dependen de la manera en cómo se realice la síntesis de la zeolita, dando con esto la posibilidad de alterar la estructura, el diámetro y la densidad de poros (Endalew *et al.*, 2011). Es esta capacidad de modificación la que es una gran opción para desarrollar un catalizador resistente a los ácidos grasos libres y al agua, los cuales se encuentran en aceites de baja calidad como el ACR.

C) Catalizadores a base de sílice

Son catalizadores con una superficie mesoporosa, cuya característica es la de mejorar la difusión de los reactivos hacia los sitios activos mejorando así la transferencia de masa, estos materiales pueden ser sílices o compuestos basados en carbón (Mbaraka y Shanks, 2006), además de tener la posibilidad de cambiar sus propiedades fisicoquímicas agregando grupos funcionales orgánicos como lo son los grupos sulfónicos orgánicos o grupos inorgánicos como SO₃H en sílice (Melero *et al.*, 2010).



D) Carbones sulfonados

Estos catalizadores comparten las mismas características que los basados en sílice, aunque su acidez es mayor pudiendo llegar a ser similar a la del H_2SO_4 (Cabello *et al.*, 2017). Los grupos funcionales utilizados en este tipo de catalizador contienen alta densidad electrónica como la que contiene el grupo sulfónico SO_3H y el grupo carboxílico COOH (Nakajima *et al.*, 2007). Estos provienen de la calcinación incompleta del almidón, celulosa o sacarosa a temperaturas por debajo de los 500°C (Takagaki *et al.*, 2006).

Las características de poro de estos catalizadores son de sus mejores aspectos. Por ejemplo, para el caso del almidón el volumen de poro es de $0.81\text{cm}^3/\text{g}$ y tamaño de poro de 8.2 nm . Con esto se facilita el acceso de las moléculas a los sitios de reacción. El rendimiento de estos catalizadores ha llegado a ser de 92% para la síntesis de biodiesel, a una temperatura de 80°C , relación metanol:aceite de $30:1$ y 10% en peso de aceite para el catalizador, utilizando aceite reusado de cocina, aunque estos son resultados excelentes, lo más sobresaliente es que el catalizador presentó estabilidad después de ser usado para 50 reacciones (Cabello *et al.*, 2017).

E) Heteropoliácidos

La estructura de estos catalizadores es algo más compleja que los anteriores $[\text{H}_{8-x}\text{X}^n\text{M}_{12}^{6+}\text{O}_{40}]$ y $[\text{H}_{8-x+n}\text{X}^n\text{M}_{12-n}^{6+}\text{Vn}^{5+}\text{O}_{40}]$, en donde X puede ser: Si^{4+} , G^{4+} , P^{5+} , As^{5+} y M puede ser: Mo^{6+} o W^{6+} (Endalew *et al.*, 2011). Su efectividad depende no solo de su composición sino también de su estructura, la cual está determinada, como en otros catalizadores heterogéneos, por el método de síntesis del mismo. Lo que imprime su alto nivel de acidez es la presencia de los dobles enlaces metal oxígeno los cuales polarizan la carga (Cabello *et al.*, 2017). Esta deslocalización es lo que ocasiona una acidez Brönsted superior a la del ácido sulfúrico y que algunas zeolitas, alúminas y sílices (Cao *et al.*, 2008).



Un aspecto negativo de este tipo de catalizador es su baja tolerancia al contenido de agua, por lo que no son una buena opción para aceites de baja calidad sin un pretratamiento; sin embargo, se obtuvo un rendimiento del 87% usando aceite usado de cocina, con un alto índice de ácidos grasos libres del 15.65% a una temperatura de 65°C (Cao *et al.*, 2008).

2.3.1.9.3 Otros tipos de catálisis

A) Resinas de intercambio iónico

Estos catalizadores presentan un fenómeno químico superficial el cual se produce entre un sólido iónico y una solución electrolítica, esto sin realizar una modificación al sólido utilizado, regularmente se utiliza un compuesto sintético con una elevada capacidad de intercambio iónico, ya sea de naturaleza cerámica o polimérica como: sílice, celulosa o lignina, se han logrado rendimientos para la esterificación del 80% y para la transesterificación del 92.6% al 97.6% con aceite de canola (Cabello *et al.*, 2017).

B) Catalizadores enzimáticos

Estos catalizadores son prometedores en un futuro ya que en la actualidad aún no representan la mejor opción para la producción de biodiesel. Dentro de los aspectos positivos de estos catalizadores podemos mencionar que poseen una buena actividad, son estables en medios no acuosos, necesitan una menor cantidad de alcohol en la reacción, se pueden separar fácilmente del producto y se obtienen resultados razonables a bajas temperaturas de reacción alrededor de los 30-40°C (Stamenković *et al.*, 2011), aunque también se han reportado rendimientos del 81.4% a temperaturas de 65°C (De Oliveira *et al.*, 2004). Esto es, en un rango de 30 a 65 °C se obtienen buenos rendimientos de biodiesel, además de producir bajas cantidades de desechos acuosos, lo que significa menor daño al medio ambiente,



por otro lado, al igual que los óxidos metálicos permiten la transesterificación y la esterificación de la materia prima (Jegannathan *et al.*, 2008).

La efectividad de estos catalizadores depende de algunos factores como los son el tipo de lipasa utilizada, el soporte usado, las condiciones de reacción y la técnica empleada para inmovilizar la lipasa (Tan *et al.*, 2010).

El procedimiento de inmovilizar la lipasa es necesario para mejorar su estabilidad y permitir su reutilización (Stamenković *et al.*, 2011). Se conoce como inmovilizada a la encima físicamente confinada o localizada en una cierta región del espacio con retención de su actividad catalítica y que puede ser usada en forma repetida y continua (Jegannathan *et al.*, 2008). Esta inmovilización puede llevarse a cabo por entrecruzamiento, enlace covalente, adsorción y encapsulamiento (Tan *et al.*, 2010).

Una de las diferencias más notables con respecto a los demás catalizadores de la lista es que se recomienda el uso de etanol en lugar de metanol, ya que la polaridad producida por los alcoholes de cadena corta tiene un efecto inhibitor en la enzima, este efecto negativo es menor con etanol e incluso menor con alcoholes de cadena ramificada como isopropanol o 2-butanol (Chen y Wu, 2003), también se ha observado que para mejorar el rendimiento se debe agregar alcohol de manera seccionada y no la totalidad de este al principio de la reacción (Bernardes *et al.*, 2007). Por otro lado, se puede emplear una mezcla de alcoholes de cadena lineal como el metanol y un alcohol ramificado como *t*-butanol para reducir la inhibición de la enzima. En este caso se pueden obtener rendimientos del 97% después de 12 horas de reacción a 50°C (Royon *et al.*, 2007).

Algunas opciones para mejorar el rendimiento de la reacción es sustituir el alcohol por acil aceptores como metilacetato y etilacetato, esto para eliminar el efecto inhibitor del alcohol o bien agregando un solvente de reacción, en el caso de



los acil aceptores se ha logrado un rendimiento del 92% de biodiesel (Du *et al.*, 2004).

Un factor muy importante para considerar dentro de las condiciones de reacción con catalizadores enzimáticos es el contenido de agua, ya que un exceso produce un efecto negativo como lo es la hidrólisis de los ésteres, pero al mismo tiempo es necesaria para mantener la actividad enzimática. La cantidad de agua es determinada por el tipo de enzima, en un estudio se reportó 40% de rendimiento sin contenido agua mientras que al adicionar agua se pudo mejorar el rendimiento hasta el 80% (Lu *et al.*, 2009), también se debe considerar el método de inmovilización de la misma, ya que la cantidad de agua cambia su efecto dependiendo si la enzima se encuentra inmovilizada o no lo está (Shah *et al.*, 2004), la materia prima y otros factores, lo cual hacen complicado determinar la cantidad exacta de agua necesaria.

Estos catalizadores presentan rendimientos que van del 70% al 90% (Puente *et al.*, 2016), pero aún no son la mejor opción para ser implementados a nivel industrial, debido a los altos costos del catalizador, las elevadas horas de reacción (baja velocidad de reacción), además de requerir un mayor control en varias condiciones de la reacción como lo son la complejidad en el uso del agua y el uso del alcohol, el cual se debe suministrar de manera seccionada durante la reacción.

En general, los catalizadores heterogéneos presentan algunas ventajas y desventajas las cuales se mencionan a continuación:

Ventajas

- Gran tolerancia a los ácidos grasos libres.
- La separación y purificación de los productos es más sencilla.
- No se requieren lavados posteriores, por lo que contamina menos.
- Se puede separar, regenerar y reutilizar el catalizador con relativa facilidad.



Desventajas:

- Requieren mayor cantidad de alcohol, el rango de relaciones molares de alcohol aceite van de 6:1 hasta 25:1.
- Presentan lixiviación, provoca pérdida de la fase activa en la catálisis.

Por último, en la Tabla 21 se presenta un cuadro comparativo de las ventajas y desventajas entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea para la producción de biodiesel a partir de ACR.

Tabla 21 Comparación catálisis homogénea y heterogénea

Catálisis	Ventajas	Desventajas
Homogénea	<ul style="list-style-type: none">• Altos Rendimientos (>85%)• Mayor velocidad de reacción• Catalizador más económico• Condiciones de reacción moderadas• Bajo consumo de Alcohol• Bajo consumo de catalizador	<ul style="list-style-type: none">• Catalizador no reutilizable• Requiere aceite de alta calidad• Sensible a los FFA• Si el aceite presenta acides requiere previa esterificación• Alto consumo de agua para el lavado del producto• Reacción muy sensible a tener reacciones secundarias como saponificación
Heterogénea	<ul style="list-style-type: none">• Catalizador reutilizable• Fácil separación del catalizador y el producto• Mayor selectividad• Glicerina de mejor calidad, se puede utilizar• Resistente a los FFA• Se puede usar aceite usado• Se puede transesterificar y esterificar simultáneamente• Menor contaminación del agua al no requerir lavados	<ul style="list-style-type: none">• Menor rendimiento de reacción• Catalizador más costoso• Síntesis del catalizador más compleja• Menor velocidad de reacción, mayor tiempo de reacción• Temperatura de reacción más alta• Requiere mayor cantidad de alcohol



3 Separación y purificación del biodiesel.

La separación del biodiesel de la glicerina se lleva a cabo principalmente por decantación gracias a que la glicerina no es miscible en el biodiesel y también es más densa. Se puede dejar reposar la mezcla para favorecer la separación de ambas fases, este proceso puede ser un poco tardado debido a que la glicerina se encuentra dispersa en el biodiesel como consecuencia de la agitación que es necesaria para el proceso de transesterificación, una recomendación para reducir los tiempos de separación de las fases es disminuir la intensidad de agitado cuando la reacción se encuentra en su etapa final.

Una vez que se ha separado el biodiesel de la glicerina se debe realizar un proceso de lavado para purificar el biodiesel, este paso solo se realiza en el caso de usar catálisis homogénea, hasta este punto el biodiesel aún cuenta con residuos ya sea de glicerina, metanol o incluso jabones que se pudieron formar durante el proceso de transesterificación, todos estos compuestos presentan la característica de ser miscibles en agua y no en biodiesel, por este motivo los lavados se llevan a cabo con agua, que posteriormente se puede separar por decantación, una vez que el agua ya no presenta impurezas al ser separada del biodiesel se puede llevar a cabo la última etapa de la producción que es el secado del biodiesel.

En el secado se debe eliminar toda el agua remanente en el biodiesel proveniente del proceso de lavado, de manera similar al proceso de separación del metanol podemos calentar el biodiesel para evaporar el agua contenida en este, de ser posible con una ligera agitación para favorecer el proceso de separación, otro modo de realizar el secado es realizar el secado a baja presión, con esto el agua se evapora a temperaturas más bajas.



Se debe eliminar la mayor cantidad de agua posible para poder almacenar el biodiesel de modo contrario esta agua podría reaccionar durante el tiempo de almacenaje y reducir la calidad del biodiesel además de ser un factor de corrosión para los motores al momento de utilizar el biodiesel en la combustión.

Tanto los lavados como el secado son necesarios solamente si los catalizadores empleados fueron homogéneos. La eliminación de estas etapas es una de las ventajas de emplear catalizadores heterogéneos.

3.1 Separación del Alcohol

En este punto, cuando ya se ha realizado la separación de la glicerina, aún existe exceso de metanol dentro de la fase del biodiesel, ya que la transesterificación es una reacción en equilibrio, se agrega un exceso de metanol con el cual se favorece la formación del producto en este caso biodiesel, es por esto que existe metanol también en la mezcla final.

Para separar el metanol, la mezcla se somete simplemente a una destilación debido a que el punto de ebullición del metanol es más bajo que el del resto de la mezcla, una vez separado de la mezcla se puede reutilizar en el proceso de transesterificación con lo cual reducimos los gastos en materias primas, además de reducir la emisión de metanol al medio ambiente.

El equipo recomendado para esta operación es una columna de destilación, aunque también se puede realizar con un separador flash. A nivel laboratorio y baja producción incluso con un rotavapor podemos llevar a cabo esta separación



3.2 Separación del Catalizador

Esta etapa del procedimiento varía dependiendo del tipo de catálisis utilizada en el proceso de transesterificación. En el caso de la catálisis homogénea, el catalizador se puede separar del biodiesel con una serie de lavados con agua, la cual se separa del biodiesel por medio de una decantación, aunque esto implica la contaminación de grandes cantidades de agua.

Si consideramos que se trata de una catálisis heterogénea, este tipo de catálisis se caracteriza por que el catalizador se encuentra en una fase diferente a los reactivos, como los reactivos para la transesterificación son líquidos, los catalizadores heterogéneos para este proceso son de carácter sólido, gracias a esto el proceso de separación es muy sencillo y basta con una filtración para recuperar el catalizador y poder reutilizarlo en otra reacción de transesterificación. Se debe considerar que con cada ciclo de producción el catalizador va perdiendo su eficiencia, el número de ciclos depende de cada catalizador y del porcentaje de conversión de triglicéridos mínima que se desea.

4 Purificación de la glicerina

La glicerina proveniente del proceso de producción de biodiesel es un subproducto importante, ya que puede ser reutilizado con diferentes fines, por ejemplo, en la industria cosmética, de alimentos, farmacéutica entre otras. Para cada una de estas industrias, la glicerina debe cumplir con ciertos requisitos, los cuales, al igual que el biodiesel, vienen determinados por el tipo de materia prima y proceso utilizado para la producción del combustible.

Existen 3 tipos o grados de calidad de la glicerina derivada de la producción del biodiesel. Esta clasificación corresponde al grado de pureza de la glicerina: cruda <40%, 88%<grado técnico<98% y refinada >99.7%

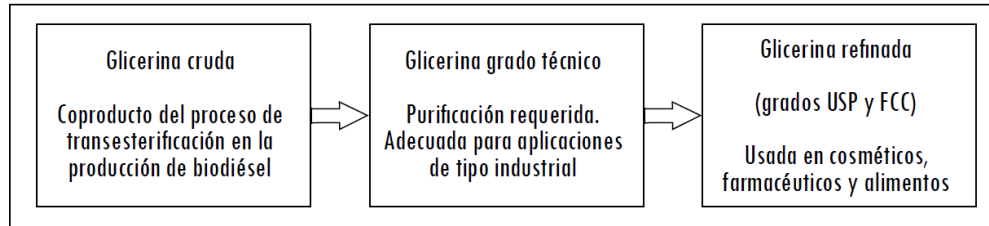


Figura 11 Calidades de glicerina (Posada y Cardona, 2010)

Se estima que en general el 10% del material resultante del proceso de transesterificación corresponde a glicerina cruda (Campos *et al.*, 2017); por lo tanto, para poder utilizar esta glicerina con algún otro fin se le debe dar un tratamiento de purificación, este proceso se realiza principalmente en una columna de destilación con el fin de purificar la glicerina y alcanzar la pureza deseada.

5 Tipos de procesos de producción de biodiesel: continuo y discontinuo

El proceso de transesterificación se puede llevar a cabo mediante un proceso continuo o un proceso discontinuo, ambos métodos son adecuados para obtener un biodiesel conforme a los estándares de calidad establecidos en las normas ASTM D6751 (internacional) y la EN 14214 (europea, independientemente del tipo de aceite que se utilice, ya sea refinado o ACR).

5.1 Composición general del biodiesel según su materia prima

La composición del biodiesel también puede variar debido dependiendo del aceite vegetal utilizado para su elaboración, estos aceites están conformados por diferentes tipos de ácidos grasos, en consecuencia, el perfil de ésteres metílicos para un aceite de palma será diferente que, para el ACR, la composición general del biodiesel obtenido a partir de diferentes tipos de aceites vegetales es la siguiente:

Tabla 22 Composición típica del biodiesel de ACR (Castillo Fernández, 2018)

Éster de ácido graso	Número lipídico	Fórmula molecular	Composición masa (%)
Metil palmitato	C16:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	15.42
Metil estearato	C18:0	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	6.13
Metil oleato	C18:1	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	45.64
Metil linoleato	C18:2	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	28.63
Metil linolenato	C18.3	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	3.39

Tabla 23. Composición típica del biodiesel de palma (Castillo Fernández, 2018)

Éster de ácido graso	Número lipídico	Fórmula molecular	Composición masa (%)
Metil palmitato	C16:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	37.5
Metil estearato	C18:0	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	7.2
Metil oleato	C18:1	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	46.4
Metil linoleato	C18:2	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	8.6
Metil linolenato	C18.3	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0.3

Tabla 24. Composición típica del biodiesel de colza (Castillo Fernández, 2018)

Éster de ácido graso	Número lipídico	Fórmula molecular	Composición masa (%)
Metil palmitato	C16:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	4.09
Metil estearato	C18:0	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	1.72
Metil oleato	C18:1	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	68.8
Metil linoleato	C18:2	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	17.2
Metil linolenato	C18.3	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	7.56

Tabla 25. Composición típica del biodiesel de soja (Castillo Fernández, 2018)

Éster de ácido graso	Número lipídico	Fórmula molecular	Composición masa (%)
Metil palmitato	C16:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	11.1
Metil estearato	C18:0	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	5.10
Metil oleato	C18:1	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	27.0
Metil linoleato	C18:2	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	51.3
Metil linolenato	C18.3	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	5.40

Tabla 26. Composición típica del biodiesel de ricino (Castillo Fernández, 2018)

Éster de ácido graso	Número lipídico	Fórmula molecular	Composición masa (%)
Metil palmitato	C16:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1.6
Metil oleato	C18:1	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	3.0
Metil linoleato	C18:2	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	3.7
Metil ricinoleato	C18.3	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	89.5

Tabla 27. Composición típica del biodiesel de *jatropha* (Castillo Fernández, 2018)

Éster de ácido graso	Número lipídico	Fórmula molecular	Composición masa (%)
Metil palmitato	C16:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	12.4
Metil estearato	C18:0	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	18.26
Metil oleato	C18:1	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	13.75
Metil linoleato	C18:2	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	50.81
Metil linolenato	C18:3	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	5.05

A continuación, un resumen de los diferentes catalizadores y las condiciones de reacción.

Tabla 28. Condiciones de operación producción de biodiesel con catálisis heterogénea (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009)

Aceite	Tipo de catalizador	Catalizador	[catalizador] % w/w	Alcohol	Relación molar Alcohol: Aceite	Tiempo, horas	Temperatura, °C	Presión, Atm	Rendimiento,	Referencia
Colza	Básico	MgO	10	Metanol	75:1	22	65	1	64.0	Leclercq, 2001
Colza	Básico	Ba(OH) ₂	0.5	Metanol	9:1	15 min.	65	1	95.0	Mazzocchia, 2004
Soya	Básico	Na/ γ-Al ₂ O ₃ Na/NaOH/ γ-Al ₂ O ₃ NaOH/ γ-Al ₂ O ₃	2.0	Metanol	6:1	1	60	1	69.5 77.0 59.0	Kim, 2004
Soya	Básico	CaO CaCO ₃ MgO	0.58 1.14 1.29	Metanol	39.3:1 39.3:1 39.6:1	10 min.	300 250 300		97.0 87.0 91.0	Tateno, 2004
Soya Ricino	Básico	Ca(OH) ₂ Silicato de Sodio Silicato de Sodio	2.0 1.5 1.5	Metanol	6:1 6:1 19:1	20 min. 10 min.	100 120 120		80.0 70.0 100.0	Portnoff, 2005
Palma	Ácido	ZnO	1.0 2.0	Metanol	40:1 30:1	2	129 – 140	6.4 9.4	5.07 38.75	Riveros, 2006
Soya	Básico	MgO	5.0	Metanol	12:1	1	180 200	1	71.0 90.0	Di Serio, 2006
Girasol	Básico	CaO	3.0	Metanol	6:1 41.1:1	15 min.	252		65.0 99.0	Demirbas, 2007
Palma	Básico	KF/ Al ₂ O ₃	4.0	Metanol	12:1	1 3	65		57.5 90.0	Bo, 2007
Girasol refinado	Básico	NaOH/Al ₂ O ₃	0.1 0.4	Metanol	12:1 6:1	1.5	50	1.0	92.0 80.0	Arzamendi, 2007
Soya	Básico	Ca(OCH ₃) ₂	2.0	Metanol	1:1 v/v	3 2	40 65	1	38.0 97.0	Liu, 2008

Tabla 29. Condiciones de operación producción biodiesel catálisis homogénea (Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego y Torres Castañeda, 2009)

Aceite	Tipo de catalizador	Catalizador	[catalizador] % w/w	Alcohol	Relación molar Alcohol: Aceite	Tiempo, horas	Temperatura, °C	Rendimiento, Conversión, %	Referencia
Usado	Ácido	H ₂ SO ₄	0.1	Metanol	3.6:1	40.0	65	55.5	Nye, 1983
				Etanol	3.5:1		73	73.5	
				1-Propanol			90	57.7	
				2-Propanol			80	54.6	
				1-Butanol	3.6:1		105	80.5	
2-Etoxi-etanol	4.2:1	125	50.4						
Soya	Ácido	H ₂ SO ₄	1.0	Metanol	30:1	11.0	65	91.0	Freedman, 1984
Colza	Básico	NaOH	1.6	Metanol	6:1	38 min.	65	97.32	Karaosmanoglu, 1996
						42 min.		98.18	
						50 min.		99.69	
Girasol refinado	Ácido	H ₂ SO ₄	2.5	Metanol	19.5:1	6.0	60	23.0	Pereda, 2003
						12.0		60.0	
	Básico	NaOH	1.1			6.0		43.0	
						11.0		58.0	
						1.0		97.0	
Usado	Básico	KOH	1.0	Metanol	6:1	0.5	25	93.0	Tomasevic, 2003
Girasol	Básico	NaOH KOH NaOCH ₃ KOCH ₃	1.0	Metanol	6:1	4.0	65	86.71	Vicente, 2004
								91.67	
								99.33	
								98.46	
Palma	Básico	NaOH KOH	0.6	Metanol	12:1	1.5	60	98.4	Benjumea, 2004
			1.1					87.6	
Usado	Básico	NaOH KOH NaOCH ₃ KOCH ₃ KOH	1.0	Metanol	6:1	2.0	65	77.0	Encinar, 2005
			0.5					94.0	
			1.25					75.0	
			1.5					88.0	
								74.0	
Girasol Colza Usado	Básico	KOH	1.5	Metanol	6:1	1.0	25	96.0	Vicente, 2006
								96.11	
								97.21	
Usado	Básico	NaOH	0.2	Metanol	5.4:1	1	65	92.7	Felizardo, 2006
			1.0					87.0	
Usado	Ácido	H ₂ SO ₄	4.0	Metanol	16:1	1.0	95	27.0	Wang, 2006
						6.0		80.0	
						10.0		93.0	
Ricino	Ácido	H ₂ SO ₄	Al:ac:cat 60:10:2 mol	Metanol Etanol	6:1	6.0	60	84.0	Meneghetti, 2006
				Metanol Etanol			80	63.0	
				Metanol Etanol			60	61.0	
				Metanol Etanol			80	77.0	
	Básico	NaOH KOH	1.5	Metanol	4.5	1.0	60	59.0	
							80	55.0	
							60	68.0	
							80	46.0	
Girasol	Básico	KOH	1.5	Metanol	7.5	1.0	25	97.17	Vicente, 2007
							65	90.43	
							25	96.88	
							65	89.42	
Usado	Básico	NaOH	0.8% m/v	Metanol	8.9:1	1.0	60	94.0	Chirinos, 2007
			0.8% m/v			1.5	83.0		
		KOH	1.0% m/v			1.0	92.0		
			1.4% m/v			1.5	90.0		
Ricino	Básico	NaOH	0.8	Metanol	9:1	2.0	25	89.0	Benavides, 2007
			1.4				25	78.0	
			0.8				50	83.0	
			0.8				50	81.0	
							40	91.69	
Ricino	Básico	NaOH	1.0	Metanol	12:1	1.5	63	97.81	Chalita, 2007
			1.0				40	93.71	
			0.5				63	97.31	
			0.5						
Palma refinado	Básico	NaOH	1.0	Etanol	6:1	1.5	72	79.8	Martínez, 2007
Usado	Básico	NaOH KOH	1.0	Etanol	12:1	1.0	60	63.3	Encinar, 2007
							78	74.2	
Soya Ricino Algodón	Básico	NaOH	Al:ac:cat 34:6:1 mol	Metanol	5.7:1	1.0	60	87.0 81.0 77.0	Meneghetti, 2007
Girasol * Doméstico Restaurante	Básico	KOH	1.0	Metanol	9:1	1.0	65	98.16	Refaat, 2008
								97.79	
								95.74	



Existen 2 normas las cuales determinan las especificaciones que debe cumplir el biodiesel, una es la ASTM D6751 (internacional) y la EN 14214 (europea), estas normas regulan la calidad del biodiesel ya que durante el proceso de transesterificación se forman productos intermedios que a pesar de los procesos de purificación llevados a cabo al final de la reacción, no son eliminados completamente de la mezcla, por lo cual el biodiesel puede contener estos productos intermedios en cantidades muy pequeñas o trazas, por lo tanto las propiedades de un biodiesel a otro pueden variar. Para garantizar la eficacia y seguridad del producto se deben evaluar ciertas características o propiedades del biodiesel, las cuales se muestran en la Tabla 30.

Tabla 30 Especificaciones técnicas estándares ASTM D6751 y EN 14214 (Belén Navas, 2018)

Especificación	ASTM D6751		EN 14214	
	Límite	Método	Límite	Método
Viscosidad cinemática	1,9-6,0 mm ² /s	D445	3,5-5,0 mm ² /s	EN ISO 3104
Número de cetano	47 mínimo	D613. D6890	51 mínimo	EN ISO 5165
Estabilidad frente a la oxidación	3 h mínimo	EN 14112	8 h mínimo	EN 14112, EN 15751
Densidad			860-900 kg/m ³	
Glicerol libre	0,02% máximo	D6584	0,02% máximo	EN 14105
Monoglicéridos	0,4% máximo	D6584	0,7% máximo	EN 14105
Glicerol total	0,24% máximo	D6584	0,25% máximo	EN 14105
Valor ácido	0,5 mg KOH/g máximo	D664	0,5 mg KOH/g máximo	EN 14104
Na y K combinados	5 ppm máximo	EN 14538	5 mg/kg máximo	EN 14108, EN 14109
S	0,015 o 0,05% máximo	D5453	10 mg/kg	EN ISO 20846, EN ISO 20884
P	0,001% máximo	D4951	4 mg/kg	EN 14107
Ca y Mg combinados	5 ppm máximo	EN 14538	5 mg/kg máximo	EN 14538

6 Tipo de reactor

El reactor más utilizado para la producción de biodiesel es el reactor de tanque agitado acoplado con deflectores. De hecho, en todos los trabajos mencionados en el presente ensayo, el reactor empleado fue de este tipo. Sin embargo, han surgido alternativas con la finalidad de intensificar la transferencia de masa entre alcohol, catalizador y aceite. Dentro de estas alternativas sobresale el



reactor tipo jet ya que se ha probado (Camacho Hernández, 2016) que mejora la velocidad de reacción en un orden de magnitud con respecto a los reactores de tanque agitado. Por esta razón, este tipo de reactor se aborda con más detalle a continuación.

6.1 Columna de Contacto o reactor tipo jet

Estos reactores consisten en un cilindro que puede ser de vidrio en el caso de la producción de biodiesel. Se caracterizan por tener una entrada de diámetro inferior al de la columna que origina un efecto Venturi que a su vez provoca un incremento en el contacto del alcohol, del aceite y del catalizador. El reactor está además conectado a un tanque de almacenamiento que permite la recirculación total o parcial de la mezcla reaccionante. El sistema, conformado por el reactor y el tanque de almacenamiento, se puede operar en forma continua, semi-continua o por lotes. Este tipo de reactores, en general, tienen algunas ventajas tales como su versatilidad al poder usarse como un reactor de lecho empacado o como columna de contacto ya sea gas-líquido o líquido-líquido, bajos costos de fabricación. Su construcción es sencilla, los costos de operación son menores, presentan alta transferencia de calor, tienen un buen mezclado y por consecuencia tienen una transferencia de masa muy eficiente (Camacho Hernández, 2016). Algunos de los sectores en los cuales están siendo utilizadas son la industria química, la petroquímica, farmacéutica, metalurgia, etc.

De acuerdo con su forma de operación este tipo de reactores se clasifican en columnas de flujo ascendente y flujo descendente.

Flujo ascendente. En este tipo de columna el distribuidor de las fases se encuentra localizado en el fondo del tanque, dependiendo el diámetro del tanque puede ser simplemente un tubo abierto el cual inyecta una de las fases dentro de la columna donde ya se encuentra la otra, o un tubo con varias perforaciones para una



mejor dispersión de la fase a ser inyectada dentro de la columna, esto último para tanques con diámetros mayores a 0.3m (Treybal, 2000).

Flujo descendente. En estas columnas, llamadas CDC (Cocurrent Downflow Contactor), las fases reaccionantes ingresan por la parte superior y descienden no solo por gravedad sino también por la acción de un equipo periférico de bombeo (Alenezi *et al.*, 2013).

Ya que estas columnas trabajan con el principio Venturi, el diámetro del orificio que se encuentra en el punto de la alimentación del fluido es un factor importante a considerar ya que actúa como una tobera alimentando los reactivos a la columna con un comportamiento tipo jet, esto favorece enormemente la velocidad de reacción llegando a ser de hasta 24 veces mayor que en un reactor de tanque agitado para producción de biodiesel a partir de aceite vegetal (Camacho Hernández, 2016). También se ha demostrado que su uso permite la obtención de biodiesel en tiempos cortos (2 min) y a temperaturas relativamente bajas (40 C), usando catalizadores homogéneos (Alenezi *et al.*, 2013). Este tipo de reactores aún no se prueban con ACR, pero por los resultados mencionados anteriormente parecen ser una oportunidad para mejorar el proceso de producción de biodiesel a partir de ACR.

Para el caso de operaciones de líquidos no miscibles, la velocidad del transporte de los fluidos afecta la velocidad de la reacción, por este motivo los reactores tipo jet necesitan de la dispersión de las fases líquidas para garantizar que exista suficiente área interfacial para la transferencia de masa.

Lo anterior es posible empleando mezcladores, flujos tipo jet o también se pueden emplear medios mecánicos estáticos, como ocurre en los reactores de tanque agitado. Debido a que las columnas de contacto líquido-líquido brindan una dispersión de fases mayor a otros equipos es importante emplearlas en reacciones



líquido-líquido que presenten resistencia a la transferencia de masa, como es el caso de la producción de biodiesel.

Para operar exitosamente las columnas de contacto líquido-líquido en una reacción química, es importante considerar la hidrodinámica de la columna. La hidrodinámica de las columnas de burbujeo presenta un problema, el cual radica en que no tienen un comportamiento definido, ya que son equipos adaptados como reactores, motivo por el cual, su comportamiento es de flujo no ideal, es decir, no corresponden al perfil de un CSTR o de un PFR, entonces, para operarlas debemos considerar la relación que existe entre el flujo y los parámetros que a continuación se describen:

- a) Caída de presión
- b) Pérdidas hidráulicas.
- c) Fracciones volumétricas de las fases.

Este tipo de columnas al ser adaptadas como reactores se les ha denominado reactores tipo jet (Camacho Hernández, 2016), por el tipo de flujo que provoca el efecto Venturi a la entrada de la columna, estos reactores tipo jet representan una oportunidad de mejora en el proceso de producción de biodiesel, ya que como se ha descrito favorecen la transferencia de masa entre los reactivos acelerando el proceso de transesterificación (Alenezi *et al.*, 2013).

En el laboratorio de Ingeniería Química del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, se cuenta con una columna de contacto líquido-líquido de flujo descendente paralelo que se emplea como un reactor tipo jet para llevar a cabo la producción de biodiesel. Ésta es una de las etapas que es imperante optimizar en el proceso de producción de biodiesel a partir de ACR. En la Figura 12 se muestra el equipo mencionado.



*Figura 12 Reactor tipo jet del laboratorio de Ingeniería Química
CCIQS UAEM-UNAM*

El procedimiento de la reacción en el reactor de columna de contacto líquido-líquido ubicado en el CCIQS UAEM-UNAM se describe a continuación, también se describen las partes que componen a la columna de contacto.

Cuerpo del reactor: se compone de una columna transparente de borosilicato de la marca QVF, esto permite inspeccionar visualmente el proceso en todo momento al ser un material transparente. El borosilicato permite realizar reacciones en un rango de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su superficie es lisa.

Cuerpo del tanque de almacenamiento, tuberías, válvulas y accesorios: este equipo y componentes están hechos de acero inoxidable 304 y 304 L es la soldadura de acabado sanitario, esto debido a su resistencia y versatilidad de uso para sistemas de reacción.

Instrumentación: 2 manómetros, colocados a la entrada y a la salida de la columna para poder monitorear la caída de presión, un termopar de tipo K a la entrada de la columna con el fin de monitorear la temperatura, un rotámetro para medir el flujo volumétrico y una bomba centrífuga horizontal Marca PFC-USA Modelo CSC-114 para manejo de líquidos con polvos, en la Figura 13 podemos ver un DTI de la columna de burbujeo.

La columna de burbujeo se adapta como reactor tipo jet cuya capacidad volumétrica de la columna de vidrio es de 2.2 L y la capacidad del tanque reservorio es de 5 L. Este tanque tiene acoplado un serpentín para realizar el servicio de refrigerante utilizando agua. Esta columna cuenta con la capacidad de poder controlar algunas variables como la velocidad del flujo y temperatura.

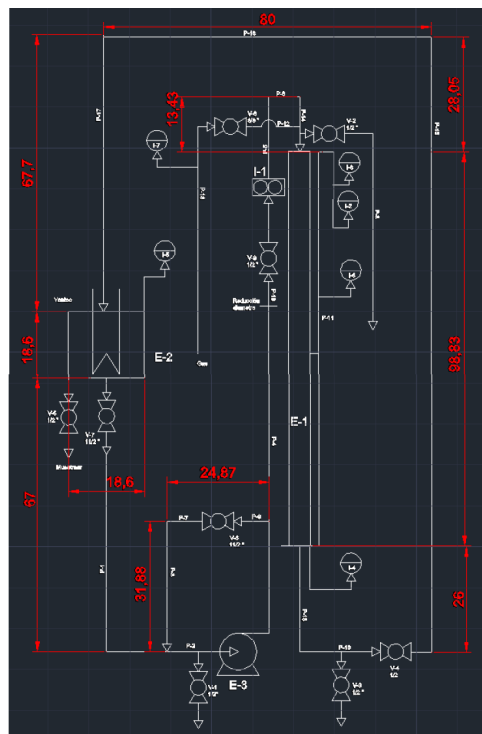


Figura 13 DTI Reactor tipo jet del laboratorio de Ingeniería Química
CCIQS UAEM-UNAM (Camacho Hernández, 2016)



La manera de alimentar los reactivos es la siguiente: el aceite se alimenta en el tanque reservorio, posteriormente por acción de la bomba pasa a la columna y recircula por todo el sistema calentándose hasta alcanzar la temperatura de reacción de 50°C, por otro lado, de manera simultánea el metanol y el catalizador se mezclan y calientan hasta los 50°C, una vez alcanzada la temperatura de 50°C para ambas partes, el metanol y el catalizador se alimentan al tanque reservorio dando inicio a la reacción de transesterificación del biodiesel.

7 Oportunidades de mejora

En los últimos años, se ha hecho un esfuerzo para minimizar los costos de producción del biodiesel mediante el empleo de aceites no comestibles, grasas animales o aceites residuales, con el inconveniente de que estas materias primas contienen grandes cantidades de ácidos grasos libres (FFA) y agua. Estudios recientes proponen el empleo de catalizadores bifuncionales que contengan en la misma superficie catalítica tanto, sitios ácidos para llevar a cabo la esterificación de los ácidos grasos libres, como sitios básicos para realizar la transesterificación de triglicéridos, estas características químicas permiten usar aceites de desecho como materia prima y reducir exponencialmente los costos de producción, así como la complejidad de las operaciones técnicas que se requieren durante el proceso, ya que éste se llevaría a cabo en un solo paso.

El proceso de producción de biodiesel por transesterificación está constituido por varios pasos entre los cuales destaca la reacción por transesterificación, en este punto es donde se pueden realizar mejoras que permitan al proceso de producción de biodiesel ser competitivo frente al diesel proveniente de la refinación del petróleo.

La implementación del aceite residual de cocina ACR es la primera oportunidad de mejorar el proceso de producción del biodiesel al reducir de manera importante los costos de producción, ya que el costo del aceite vegetal refinado, el



cual es la materia prima actual del proceso de producción de biodiesel representa hasta un 58% del costo de la producción, este aceite residual solo necesita ser pretratado para poder cumplir con los estándares necesarios para la producción de biodiesel.

Por otro lado, en la parte de la reacción de transesterificación, existe la oportunidad de mejorar el proceso de dos maneras: la primera es la producción de biodiesel por catálisis heterogénea utilizando catalizadores bifuncionales, estos catalizadores tienen la característica de tener sitios activos tanto ácidos donde se puede llevar a cabo la esterificación de los FFA, como sitios activos básicos donde se puede llevar a cabo la transesterificación; esta característica bifuncional elimina la necesidad de una esterificación previa la cual representa el consumo de reactivos como H_2SO_4 , esto no solo reduce costos, además reduce tiempos de producción al eliminar la etapa de esterificación y una etapa adicional para neutralizar el H_2SO_4 utilizado en la esterificación.

La segunda es utilizar un reactor tipo jet en lugar de un reactor de tanque agitado o un flujo pistón, podemos reducir los tiempos de producción hasta 24 veces, esto gracias al efecto Venturi que presenta el reactor tipo jet en la entrada, este efecto Venturi favorece la transferencia de masa reduciendo el tiempo de reacción para la formación de los FAME's. Sin embargo, se debe determinar la cinética de producción de biodiesel a partir de ACR para establecer la ventaja de los reactores tipo jet con respecto a los de tanque agitado.



CONCLUSIONES

- El biodiesel producido a partir de ACR como materia prima, es una alternativa para reducir la contaminación del aire gracias a la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero consecuencia de la combustión del biodiesel convencional, además de reducir la contaminación del agua al utilizar como materia prima un desecho altamente contaminante como lo es el aceite de cocina residual.
- El proceso actual para producir biodiesel a partir de aceite de cocina reusado (ACR) consiste en las siguientes etapas: pre-tratamiento, reacción, purificación.
- Las variables importantes durante la etapa de reacción son: calidad de materia prima, tipo de catalizador, temperatura, relación molar alcohol:aceite y tipo de reactor.
- Las oportunidades de mejora en el proceso actual de producción de biodiesel a partir de ACR, que se sugieren evaluar son: uso de reactores alternativos al batch, como reactor tipo jet y uso de catalizadores bifuncionales.
- No existen reportes sobre una caracterización precisa de los regímenes de mezclado en un reactor tipo jet.



REFERENCIAS

- 2017 Outlook for Energy: A View to 2040. [2017 Outlook for Energy.pdf \(oilproduction.net\)](#)
- Adaileh, W.M., Alqadah, K.S., 2012. Performance of diesel engine fuelled by a biodiesel extracted from a waste cooking oil. *Energy Procedia*.
- Agencia Quadratín México. (2017), “En últimos 4 años, se han instalado 6 plantas de biodiesel: Sagarpa”, disponible en: <https://mexico.quadratin.com.mx/en-ultimos-4-anos-se-han-instalado-6-plantas-de-biodiesel-sagarpa/>.
- Alanis-Ramírez, C.I., Ávila-Cordoba, L., Natividad, R. y Romero-Romero, R. (2021), “Biodiesel production as an alternative to reduce the environmental impact of University food courts”, *CIERMMI Women in Science Engineering and Technology TXV*, pp. 37–50.
- Alenezi, R., Santos, R.C.D., Raymahasay, S. y Leeke, G.A. (2013), “Improved biodiesel manufacture at low temperature and short reaction time”, *Renewable Energy*, Elsevier Ltd, Vol. 53, pp. 242–248.
- Alfonso Alvarez, J.A. (2013), *Obtención de biodiesel a partir de aceites usados en casa habitación de la comunidad del Refugio, Cimav*, disponible en: [https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/349/1/Tesis Juan Antonio Alfonso Alvarez.pdf](https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/349/1/Tesis%20Juan%20Antonio%20Alfonso%20Alvarez.pdf).
- Auto motores. (2020), “Inauguraron planta productora de biodiésel en Central de Abasto CDMX”, *Auto Motores*, disponible en: <http://www.automotores-rev.com/inauguraron-planta-productora-de-biodiesel-en-central-de-abasto-cdmx/>.
- Avellaneda Vargas, F.A. (2010), *Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal*, Rovira I Virgili.
- Ayoub, M., Ullah, S., Inayat, A., Bhat, A.H. y Hailegiorgis, S.M. (2016), “Process Optimization for Biodiesel Production from Waste Frying Oil over Montmorillonite Clay K-30”, *Procedia Engineering*, The Author(s), Vol. 148, pp. 742–749.



- Belén Navas, M. (2018), *Estudio de catalizadores sólidos heterogéneos en la transesterificación de triglicéridos para obtener biodiesel de segunda generación*, UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA.
- Benjumea, P., Agudelo, J. y Agudelo, A. (2008), “Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends”, *Fuel*, Vol. 87 No. 10–11, pp. 2069–2075.
- Bernardes, O.L., Bevilaqua, J. V., Leal, M.C.M.R., Freire, D.M.G. y Langone, M.A.P. (2007), “Biodiesel Fuel Production by the Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Immobilized Lipase”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 136, pp. 105–114.
- Bota, R.M., Houthoofd, K., Grobet, P.J., Jacobs, P.A. y Leuven, K.U. (2010), “Superbase catalysts from thermally decomposed sodium azide supported on mesoporous γ -alumina”, *Catalysis Today*, Elsevier B.V., Vol. 152 No. 1–4, pp. 99–103.
- Boz, N. y Kara, M. (2009), “Solid base catalyzed transesterification of canola oil”, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 196 No. 1–2, pp. 80–92.
- Cabello, C., Rincón, S. y Zepeda, A. (2017), “Types of heterogeneous catalysts used for biodiesel production”, *Afinidad*, Vol. 74 No. 577, pp. 51–59.
- Camacho Hernández, J.N. (2016), *Transesterificación de Triglicéridos en una Columna de Contacto Líquido-Líquido*, Universidad Autónoma del Estado de México.
- Campos, C., Delgado, H., Esquivel, J., Samame, J. y Sirlupú, J. (2017), *Diseño de la línea de producción para la elaboración de biodiesel a partir de aceite residual recolectado en la industria chiflera piurana*, Universidad de Piura.
- Cao, F., Chen, Y., Zhai, F., Li, J., Wang, J., Wang, X., Wang, S., et al. (2008), “Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid”, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 101 No. 1, pp. 93–100.
- Caro Becerra, J.L., Castellanos Rangel, L., Romero González, F. y Ruiz Morales, M. del R. (2017), “Generación de Biodiesel a partir de residuos de aceites, utilizando un reactor con PLC para la automatización del proceso”, *Revista de Energía Química y Física*, Vol. 4 No. 11, pp. 16–27.
-



- Castellar Ortega, G.C., Angulo Mercado, E.R. y Cardozo Arrieta, B.M. (2014), “Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos”, *Prospectiva*, Vol. 12 No. 2, p. 90.
- Castillo Fernández, K. (2018), *Caracterización teórica de parámetros del biodiesel y estudio de algunas de sus emisiones*, Universidad Politécnica.
- Castillo Peña, A., Labrada Vázquez, B.L., Penedo Medina, M. y Sánchez del Campo Lafita, A.E. (2013), “Simulación del proceso de producción de biodiésel a partir del aceite de *Jatropha curcas*”, *Tecnología Química*, Vol. 33 No. 2, pp. 162–169.
- Chen, J.W. y Wu, W.T. (2003), “Regeneration of immobilized *Candida antarctica* lipase for transesterification”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 95 No. 5, pp. 466–469.
- Chiang, C.L., Lin, K.S., Shu, C.W., Wu, J.C.S., Wu, K.C.W. y Huang, Y.T. (2020), “Enhancement of biodiesel production via sequential esterification/transesterification over solid superacidic and superbasic catalysts”, *Catalysis Today*, Elsevier, Vol. 348, pp. 257–269.
- Costarrosa, L., Leiva-Candia, D.E., Cubero-Atienza, A.J., Ruiz, J.J. y Dorado, M.P. (2018), “Optimization of the transesterification of waste cooking oil with mg-al hydrotalcite using response surface methodology”, *Energies*, Vol. 11 No. 2, disponible en: <https://doi.org/10.3390/en11020302>.
- Demirbas, A. (2008), “Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines”, pp. 1–19.
- Díaz, A. (2020), “Volumen de la demanda mundial de determinados productos petrolíferos”, *Statista*, disponible en: <https://es.statista.com/estadisticas/636189/demanda-mundial-de-productos-petroliferos-a-nivel-mundial/> (consultado 20 octubre 2021).
- Du, W., Xu, Y., Liu, D. y Zeng, J. (2004), “Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vol. 30 No. 3–4, pp. 125–129.
- Endalew, A.K., Kiros, Y. y Zanzi, R. (2011), “Inorganic heterogeneous catalysts for



- biodiesel production from vegetable oils”, *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, Vol. 35 No. 9, pp. 3787–3809.
- Enguilo Gonzaga, V., Romero, R., Gómez-Espinosa, R.M., Romero, A., Martínez, S.L. y Natividad, R. (2021), “Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Catalyzed by a Bifunctional Catalyst”, *ACS Omega*, disponible en:<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03586>.
- Ezzah-Mahmudah, S., Lokman, I.M., Saiman, M.I. y Taufiq-Yap, Y.H. (2016), “Synthesis and characterization of Fe₂O₃/CaO derived from Anadara Granosa for methyl ester production”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 126, pp. 124–131.
- Furuta, S., Matsubishi, H. y Arata, K. (2004), “Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure”, *Catalysis Communications*, Vol. 5 No. 12, pp. 721–723.
- Gates, B. (2021), *Cómo evitar un desastre climático*, editado por Editorial, P.R.H.G., Primera Ed., Plaza & Janes, México.
- Goh, E.M. y Timms, R.E. (1985), “Determination of mono- and diglycerides in palm oil, olein and stearin”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, Vol. 62 No. 4, pp. 730–734.
- Gómez García, I. (2015), *Posible utilización de aceite de tártago en la producción de biocombustible*, Universidad de la Laguna.
- González Canal, I. y González Ubierna, J.A. (2015), “Aceites usados de cocina. problemática ambiental, incidencias en redes de saneamiento y coste del tratamiento en depuradoras”, *Aguasresiduales.Info*, pp. 1–8.
- Granados, M.L., Poves, M.D.Z., Alonso, D.M., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., *et al.* (2007), “Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 73 No. 3, pp. 317–326.
- Guo, F., Peng, Z.G., Dai, J.Y. y Xiu, Z.L. (2010), “Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91 No. 3, pp. 322–328.
- Hassani, M., Amini, G., Najafpour, G.D. y Rabiee, M. (2013), “A Two-step Catalytic
-



- Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil”, *International Journal of Engineering*, Vol. 26 No. 6 (C), pp. 1–8.
- Helmiyati, H. y Masriah, I. (2019), “Preparation of cellulose/CaO-Fe₂O₃ nanocomposites as catalyst for fatty acid methyl ester production”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 2168 No. November, disponible en:<https://doi.org/10.1063/1.5132489>.
- Helwani, Z., Ramli, M., Saputra, E., Bahruddin, B., Yolanda, D., Fatra, W., Idroes, G.M., *et al.* (2020), “Impregnation of CaO from eggshell waste with magnetite as a solid catalyst (Fe₃O₄/CaO) for transesterification of palm oil off-grade”, *Catalysts*, Vol. 10 No. 2, pp. 1–13.
- Issariyakul, T. y Dalai, A.K. (2014), “Biodiesel from vegetable oils”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, Vol. 31, pp. 446–471.
- Jegannathan, K.R., Abang, S., Poncelet, D., Chan, E.S. y Ravindra, P. (2008), “Production of biodiesel using immobilized lipase - A critical review”, *Critical Reviews in Biotechnology*, Vol. 28 No. 4, pp. 253–264.
- Khandan, M., Saffarzadeh-Matin, S. y shalmashi, A. (2020), “Green hydrophobization of fume silica: Tailoring of heterogeneous basic catalyst for biodiesel production”, *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, Vol. 260, p. 121066.
- Knothe, G. (2005), “Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 86 No. 10, pp. 1059–1070.
- Kulkarni, M.G. y Dalai, A.K. (2006), “Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A review”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 45 No. 9, pp. 2901–2913.
- Lam, M.K., Lee, K.T. y Mohamed, A.R. (2010), “Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review”, *Biotechnology Advances*, Elsevier Inc., Vol. 28 No. 4, pp. 500–518.
- Lani, N.S., Ngadi, N., Jusoh, M., Mohamad, Z. y Zakaria, Z.Y. (2019), “Outstanding performance of waste chicken eggshell derived CaO as a green catalyst in
-



- biodiesel production: Optimization of calcination conditions”, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1349 No. 1, disponible en:<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1349/1/012051>.
- Lee, H. V., Juan, J.C. y Taufiq-Yap, Y.H. (2015), “Preparation and application of binary acid–base CaO–La₂O₃ catalyst for biodiesel production”, *Renewable Energy*, Pergamon, Vol. 74, pp. 124–132.
- Limachi Valdez, I., Farfan, O., Sterner, O. y Giménez Turba, A. (2009), “Estudios preliminares de la caracterización química de ácidos grasos del aceite de frutos de *Bertholletia excelsa* por cromatografía de gases”, *Biofarbo*, Vol. 17 No. 1, pp. 47–53.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A. y Goodwin, J.G. (2005), “Synthesis of biodiesel via acid catalysis”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44 No. 14, pp. 5353–5363.
- Lu, J., Chen, Y., Wang, F. y Tan, T. (2009), “Effect of water on methanolysis of glycerol trioleate catalyzed by immobilized lipase *Candida* sp. 99-125 in organic solvent system”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vol. 56 No. 2–3, pp. 122–125.
- Ma, Y., Wang, Q., Zheng, L., Gao, Z., Wang, Q. y Ma, Y. (2016), “Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst”, *Energy*, Elsevier Ltd, Vol. 107, pp. 523–531.
- Mansir, N., Teo, S.H., Mijan, N.A. y Taufiq-Yap, Y.H. (2021), “Efficient reaction for biodiesel manufacturing using bi-functional oxide catalyst”, *Catalysis Communications*, Elsevier, Vol. 149, p. 106201.
- Mansir, N., Teo, S.H., Rabi, I. y Taufiq-Yap, Y.H. (2018), “Effective biodiesel synthesis from waste cooking oil and biomass residue solid green catalyst”, *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, Vol. 347, pp. 137–144.
- Mansir, N., Teo, S.H., Rashid, U. y Taufiq-Yap, Y.H. (2018), “Efficient waste *Gallus domesticus* shell derived calcium-based catalyst for biodiesel production”, *Fuel*, Elsevier, Vol. 211, pp. 67–75.
- Marinković, D.M., Miladinović, M.R., Avramović, J.M., Krstić, I.B., Stanković, M. V., Stamenković, O.S., Jovanović, D.M., *et al.* (2018), “Kinetic modeling and



- optimization of sunflower oil methanolysis catalyzed by spherically-shaped CaO/ γ -Al₂O₃ catalyst”, *Energy Conversion and Management*, Pergamon, Vol. 163, pp. 122–133.
- Mbaraka, I.K. y Shanks, B.H. (2006), “Advanced Mesoporous Catalytic Materials”, *Jaocs*, Vol. 83 No. 2, pp. 79–91.
- Melero, J.A., Bautista, L.F., Morales, G., Iglesias, J. y Sánchez-Vázquez, R. (2010), “Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., Vol. 161 No. 3, pp. 323–331.
- Mohamed, M.M., Bayoumy, W.A., El-Faramawy, H., El-Dogdog, W. y Mohamed, A.A. (2020), “A novel α -Fe₂O₃/AlOOH(γ -Al₂O₃) nanocatalyst for efficient biodiesel production from waste oil: Kinetic and thermal studies”, *Renewable Energy*, Pergamon, Vol. 160, pp. 450–464.
- Mokhatr Mohamed, M. y El-Faramawy, H. (2021), “An innovative nanocatalyst α -Fe₂O₃/AlOOH processed from gibbsite rubbish ore for efficient biodiesel production via utilizing cottonseed waste oil”, *Fuel*, Elsevier, Vol. 297, p. 120741.
- Molina, J. y Calzada, C. (2017), “La industria del biodiesel en Argentina”, p. 5.
- Moreira Santos, E. (2012), “Principales características de las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel: la influencia del contenido y la concentración de los ácidos grasos”, *Ingenium Revista de la facultad de ingeniería*, Vol. 13 No. 25, pp. 53–61.
- Nakajima, K., Hara, M. y Hayashi, S. (2007), “Environmentally benign production of chemicals and energy using a carbon-based strong solid acid”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90 No. 12, pp. 3725–3734.
- De Oliveira, D., Di Luccio, M., Faccio, C., Dalla Rosa, C., Bender, J.P., Lipke, N., Menoncin, S., *et al.* (2004), “Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium”, *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, Vol. 115 No. 1–3, pp. 771–780.
- Oviedo, E., Ayrault, P., Brunet, S. y Linares, C. (2017), “Synthesis and



- characterization of tertiary hydrotalcites and their oxides: Me^{2+} Fe^{3+} Al^{3+} (Me^{2+} = Co^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+})”, *Revista Ingeniería UC*, Vol. 24 No. 3, pp. 341–350.
- Peng, B.X., Shu, Q., Wang, J.F., Wang, G.R., Wang, D.Z. y Han, M.H. (2008), “Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis”, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 86 No. 6, pp. 441–447.
- Piker, A., Tabah, B., Perkasi, N. y Gedanken, A. (2016), “A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst”, *Fuel*, Elsevier Ltd, Vol. 182, pp. 34–41.
- Posada, J.A. y Cardona, C.A. (2010), “Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel”, *Ingeniería y Universidad*, Vol. 14 No. 1, pp. 9–28.
- Puente, Y., Marcano, J., Quevedo, Y., Martínez, H. y Salinas, N. (2016), “Obtención de biocombustible vía catálisis enzimática a partir de aceites de desecho provenientes de frituras en profundidad”, Vol. 23 No. 2, pp. 186–196.
- Rahimi, T., Kahrizi, D., Feyzi, M., Ahmadvandi, H.R. y Mostafaei, M. (2021), “Catalytic performance of $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ core-shell magnetic nanocatalyst for biodiesel production of *Camelina sativa* seed oil: Optimization by RSM-CCD method”, *Industrial Crops and Products*, Elsevier, Vol. 159, p. 113065.
- Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego, E. y Torres Castañeda, H.G. (2009), “Operations variables in the transesterification process of vegetable oil: A review - Chemical catalysis”, *Ingeniería e Investigación*, Vol. 29 No. 3, pp. 17–22.
- Royon, D., Daz, M., Ellenrieder, G. y Locatelli, S. (2007), “Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent”, *Bioresource Technology*, Vol. 98 No. 3, pp. 648–653.
- Sahu, G., Gupta, N.K., Kotha, A., Saha, S., Datta, S., Chavan, P., Kumari, N., *et al.* (2018), “A Review on Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Route”, *ChemBioEng Reviews*, Vol. 5 No. 4, pp. 231–252.
- Samart, C., Chaiya, C. y Reubroycharoen, P. (2010), “Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica
-



- catalyst”, *Energy Conversion and Management*, Elsevier Ltd, Vol. 51 No. 7, pp. 1428–1431.
- Sarin, R., Sharma, M., Sinharay, S. y Malhotra, R.K. (2007), “Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia”, *Fuel*, Vol. 86 No. 10–11, pp. 1365–1371.
- Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R. y Santacesaria, E. (2006), “Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 45 No. 9, pp. 3009–3014.
- Shah, S., Sharma, S. y Gupta, M.N. (2004), “Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of Jatropha oil”, *Energy and Fuels*, Vol. 18 No. 1, pp. 154–159.
- Shi, M., Zhang, P., Fan, M., Jiang, P. y Dong, Y. (2017), “Influence of crystal of Fe₂O₃ in magnetism and activity of nanoparticle CaO@Fe₂O₃ for biodiesel production”, *Fuel*, Elsevier Ltd, Vol. 197, pp. 343–347.
- Smart, L., Moore, E., Quintana Owen, P. y Castellanos Román, M.A. (1995), *Química del estado sólido : una introducción*, Wilmington (Delaware, E.U.A.): Addison-Wesley Iberoamerica.
- Stamenković, O.S., Veličković, A. V. y Veljković, V.B. (2011), “The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives”, *Fuel*, Vol. 90 No. 11, pp. 3141–3155.
- Sun, G., Li, Y., Cai, Z., Teng, Y., Wang, Y. y Reaney, M.J.T. (2017), “K₂CO₃-loaded hydrotalcite: A promising heterogeneous solid base catalyst for biolubricant base oil production from waste cooking oils”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier B.V., Vol. 209, pp. 118–127.
- Syazwani, O.N., Rashid, U., Mastuli, M.S. y Taufiq-Yap, Y.H. (2019), “Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) to biodiesel using Bi-functional catalyst synthesized from waste angel wing shell (*Cyrtopleura costata*)”, *Renewable Energy*, Pergamon, Vol. 131, pp. 187–196.
- Takagaki, A., Toda, M., Okamura, M., Kondo, J.N., Hayashi, S., Domen, K. y Hara, M. (2006), “Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid”,
-



- Catalysis Today*, Vol. 116 No. 2 SPEC. ISS., pp. 157–161.
- Tan, T., Lu, J., Nie, K., Deng, L. y Wang, F. (2010), “Biodiesel production with immobilized lipase: A review”, *Biotechnology Advances*, Elsevier Inc., Vol. 28 No. 5, pp. 628–634.
- Tejada Tovar, C., Tejada Benítez, L., Villabona Ortiz, Á. y Monroy Rodríguez, L. (2013), “Obtención de biodiesel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal”, *Luna Azul*, No. 36, pp. 5–24.
- Teo, S.H., Islam, A., Chan, E.S., Thomas Choong, S.Y., Alharthi, N.H., Taufiq-Yap, Y.H. y Awual, M.R. (2019), “Efficient biodiesel production from *Jatropha curcus* using CaSO₄/Fe₂O₃-SiO₂ core-shell magnetic nanoparticles”, *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, Vol. 208, pp. 816–826.
- Torroba, A. (2020), “Atlas de los biocombustibles líquidos 2019-2020”, *Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA)*, pp. 1–42.
- Treybal, R.E. (2000), *Operaciones de Transferencia de Masa*, Segunda Ed., McGraw Hill.
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F. y Tang, S. (2006), “Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 252 No. 1–2, pp. 107–112.
- Wen, Z., Yu, X., Tu, S.T., Yan, J. y Dahlquist, E. (2010), “Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts”, *Applied Energy*, Elsevier Ltd, Vol. 87 No. 3, pp. 743–748.
- Xue, B. jin, Luo, J., Zhang, F. y Fang, Z. (2014), “Biodiesel production from soybean and *Jatropha* oils by magnetic CaFe₂O₄-Ca₂Fe₂O₅-based catalyst”, *Energy*, Pergamon, Vol. 68, pp. 584–591.
- Zabeti, M., Wan Daud, W.M.A. y Aroua, M.K. (2009), “Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review”, *Fuel Processing Technology*, Elsevier B.V., Vol. 90 No. 6, pp. 770–777.



Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Catalyzed by a Bifunctional Catalyst

Author: Vania Enguilo Gonzaga, Rubi Romero, Rosa María Gómez-Espinosa, et al



Publication: ACS Omega

Publisher: American Chemical Society

Date: Sep 1, 2021

Copyright © 2021, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW