

---

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA



TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICERIDOS EN UNA  
COLUMNA DE CONTACTO LÍQUIDO-LÍQUIDO



TESIS PROPUESTA PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

I.Q. Jesús Naín Camacho Hernández

Dirigida por

Dra. Reyna Natividad Rangel

Dra. Rubí Romero Romero

Dr. Cesar Pérez Alonzo

Toluca, México

Noviembre, 2016



ABSTRACT  
TRIGLYCERIDES TRANSESTERIFICATION IN A LIQUID-LIQUID COLUMN  
CONTACTOR

by Jesús Naín Camacho Hernández

The relevance in recent years for the minimization of polluting gases and the search for alternative energy sources apart from oil, has led research in various forms of renewable energy including power generated by wind, hydro, solar, biomass and biofuels; and among them biodiesel.

Despite extensive research related to the production of biodiesel, there are some issues that deserve to be addressed from the point of view of engineering, especially in the efficiency of mass transfer between the two organic phases (methanol and oil), which plays a critical role during transesterification and thereby controls the rate of reaction in the initial stage, and the use of heterogeneous catalysts which allows an easy and less expensive separation of the product.

This thesis aims at studying the efficiency of a cocurrent downflow bubble column as a liquid-liquid contactor reactor in order to carry out the transesterification reaction of canola oil to biodiesel using heterogeneous catalysis. The reactor provides great potential for chemical reactions that are limited by mass transfer and has several advantages over typical reactors used for transesterification. At the reactor inlet a high speed liquid flow is produced by venturi effect and this results in a vigorous agitation system with high shear and energy. This high mixing intensity allowed the production of biodiesel according to EN14214 (content greater than or equal of esters  $\geq 96.5\%$ ), obtaining a 97% of esters in a time of 300 min at a temperature of 50 °C, using CaO from a rather low cost source (quicklime) as heterogeneous catalyst, with a catalyst loading of 8 % (w/w with respect to the reaction mixture oil-methanol), an oil : methanol molar ratio of 1 : 9. In order to understand the effect of the process variables the reaction was also studied in a batch reactor. The studied variables were reagents addition order, methanol quality, methanol-oil molar ratio, amount of catalyst, temperature dependence, type of catalyst and a reaction kinetic model was established. In general there is a minimal difference in the rate of reaction profiles between the lab scale STR and the pilot scale contactor column; beside the desirable content of FAME's (97% EN14214) was achieved in both reactors after 300 min of reaction. It is worth to be mentioned that the reaction volume in the liquid-liquid contactor was about 24 times higher than the STR volume.

RESUMEN

TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICERIDOS EN UNA COLUMNA DE CONTACTO  
LÍQUIDO-LÍQUIDO

Por Jesús Naín Camacho Hernández

La relevancia que ha tenido en los últimos años la minimización de gases contaminantes y la búsqueda de fuentes energéticas alternativas al petróleo ha llevado a investigar diversas formas de energías renovables que incluyen a la energía eólica, hidroeléctrica, energía solar, biomasa y biocombustibles, entre las cuales encontramos al biodiesel.

A pesar de la extensa investigación relacionada con la producción de biodiesel, aún existen áreas de oportunidad de mejora en el aspecto de ingeniería, principalmente en la eficiencia de transferencia de masa entre las dos fases orgánicas (metanol y aceite), que juegan un papel crítico durante la transesterificación y en este sentido controla la razón de producción de su etapa inicial, y en el uso de catalizadores heterogéneos que permita la separación del producto de forma más sencilla y económica.

Esta tesis tiene como objetivo el estudio de la eficiencia de producción de biodiesel en una columna de contacto líquido-líquido utilizada como reactor para llevar a cabo la reacción de transesterificación de aceite de canola a biodiesel utilizando catálisis heterogénea. El reactor provee de un gran potencial para las reacciones químicas que se encuentran limitadas por la transferencia de masa y posee varias ventajas frente a los reactores normalmente utilizados para la transesterificación, a la entrada del reactor se produce un flujo de líquido a alta velocidad debido a un efecto venturi lo que resulta en un sistema de agitación vigoroso con un gran esfuerzo de corte y energía. Esta alta intensidad de mezclado permitió la producción de biodiesel de acuerdo a la norma EN14214 (contenido de ésteres mayor o igual a 96.5%), con un 97% de contenido de ésteres metílicos en un tiempo de 300 min a una temperatura de 50 °C, utilizando CaO presente en una fuente de bajo costo (Cal Viva) como catalizador heterogéneo, con una carga de catalizador de 8 % (w/w con respecto a la mezcla de reacción aceite-metanol), una relación molar aceite : metanol de 1 : 9. Con el propósito de entender el efecto de ciertas variables el proceso también se estudió en un reactor por lotes de tanque agitado STR (por sus siglas en inglés). Las variables estudiadas en dicho reactor fueron el orden de adición de los reactivos, la pureza del

metanol, relaciones molares aceite-metanol, cantidad de catalizador, temperatura, tipo de aceite y se estableció un modelo cinético de la reacción. En general existe una mínima diferencia en los perfiles de velocidad de reacción entre el STR de escala laboratorio y la columna de contacto escala piloto; sin embargo ambos cumplen el contenido de ésteres metílicos deseable (97% de acuerdo a la norma EN14214) a los 300 min de reacción.

## TABLA DE CONTENIDO

Índice de figuras.....	iv
Índice de Tablas .....	vi
Índice de gráficas .....	ix
Introducción .....	11
Hipótesis.....	11
Objetivos .....	12
1. <b>ANTECEDENTES</b> .....	13
1.1. Biodiesel .....	13
1.1.1. Propiedades del biodiesel.....	14
1.1.2. El biodiesel como combustible verde.....	16
1.1.3. Perspectiva del biodiesel.....	18
1.2. Ciencia del biodiesel.....	20
1.2.1. Métodos para producción de biodiesel .....	22
1.2.2. La transesterificación .....	23
1.3. Grasas y aceites vegetales .....	25
1.4.1 Propiedades de las grasas y aceites .....	28
1.4.2 Cártamo y aceite de cártamo .....	29
1.4.3 Canola y aceite de canola.....	31
1.4.4 Biodiesel a partir de aceite de cártamo y canola – éster metílico de aceite de cártamo y canola.....	34
1.5 Catálisis .....	35
1.5.1 La transesterificación con ácidos como catalizadores .....	36
1.5.2 La transesterificación con bases como catalizadores .....	37
1.5.3 Catálisis homogénea y heterogénea.....	40
1.6 Cinética de reacción .....	41
1.6.1 Perfil de la velocidad de reacción de transesterificación .....	42
1.6.2 La transesterificación y el proceso de transporte.....	44
1.6.3 Columnas de contacto .....	46

2	<b>METODOLOGÍA</b> .....	49
2.1	Metodología para la caracterización y experimental .....	48
2.1.1	Preparación del catalizador.....	49
2.1.2	Caracterización del catalizador .....	49
2.1.3	Determinación de la basicidad.....	50
2.1.4	Procedimiento de la reacción en un reactor de tanque agitado .....	50
2.1.5	Procedimiento de la reacción en un reactor de columna de contacto líquido-líquido .....	53
2.1.6	Caracterización del biodiesel .....	55
2.1.7	Cuantificación de Glicerol y Mono-Di-Triglicéridos.....	56
2.1.8	Cuantificación de Calcio y Magnesio debido a lixiviación.....	57
2.1.9	Imágenes por adquisición óptica .....	57
2.2	Materias primas .....	58
3	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	62
3.1	Caracterización de la Cal Viva.....	62
3.1.1	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.....	62
3.1.2	Difracción de Rayos X .....	66
3.1.3	Fisisorción de nitrógeno.....	67
3.1.4	Espectroscopia de Absorción atómica.....	70
3.1.5	Microscopía electrónica de transmisión (SEM-EDS), .....	72
3.1.6	Basicidad y fuerza básica .....	74
3.2	Resultados de la reacción de transesterificación con cártamo .....	75
3.3	Resultados de la reacción de transesterificación con canola.....	80
3.3.1	Transesterificación de aceite de canola en un reactor de tanque agitado (STR), .....	80
3.3.2	Modelo cinético para la reacción de transesterificación utilizando aceite de canola.....	87
3.3.3	Resultados de la reacción de transesterificación con canola en la columna de contacto líquido-líquido .....	99
4	<b>CONCLUSIONES</b> .....	123
	Apéndice A: Anexos.....	125
A.1.0.	Normas para Biodiesel (Normas de la calidad de la Unión Europea) .....	125
A.1.1.	Normas para Biodiesel (American Society for Testing and Materials) .....	126
A.1.2.	Tabla de densidades de metanol y glicerol generadas con ASPEN.....	127

A.1.3. Tabla de densidades de ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos.....	128
A.1.4. Propiedades críticas, densidad y coeficientes de rackett para ésteres metílicos de ácidos grasos .....	129
A.1.5. Puntos de ebullición, volúmenes molares en el punto de ebullición, volúmenes molares y viscosidades en función de la temperatura para las especies de la reacción de transesterificación .....	130
A.1.6. Coeficientes de distribución metanol/aceite por especies y a diferentes temperaturas.....	131
A.1.7. Cromatograma típico de ésteres metílicos utilizando aceite de cártamo .....	132
A.1.8. Gaussianas de la distribución de diámetro de sauter de las gotas de metanol.....	133
A.1.9. Imágenes digitales de las gotas de metanol .....	142
A.2.0. Fórmulas .....	145
A.2.1. Esquema de la columna de contacto líquido-líquido .....	153
A.2.2. (DTI) Columna de contacto líquido-líquido.....	154
Glosario .....	153
Referencias .....	159
<b>5 PRODUCTOS ACADÉMICOS .....</b>	<b>164</b>
Participación a congresos .....	164
Artículo publicado .....	165

## ÍNDICE DE FIGURAS

Número	Página
1. Producción mundial estimada de biodiesel 2016 - 2024 .....	18
2. Producción y uso mundial estimado del biodiesel 2024 .....	18
3. Reacción global de transesterificación .....	24
4. Reacciones consecutivas de la transesterificación .....	24
5. Reacciones consecutivas de la transesterificación con sus velocidades de reacción .....	25
6. Densidad de varios aceites con respecto a la temperatura .....	33
7. Mecanismo de reacción en medio ácido .....	36
8. Mecanismo de reacción en medio básico.....	37
9. Mecanismo de reacción de la saponificación .....	38
10. Ejemplo de las etapas en el perfil de la reacción de transesterificación .....	42
11. Reactor agitado a escala laboratorio experimento de Likozar .....	44
12. Modelo de gota de metanol en la fase de aceite para la transesterificación .....	45
13. Modelo de transferencia de masa con catalizador heterogéneo .....	45
14. Reactor de vidrio de tanque agitado de 250 mL.....	51
15. Diagrama de la adición de los reactivos .....	52
16. Resultados del análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido realizado a la cal viva .....	62
17. Comparación de Cal Viva, Portlancita y Brucita por TGA/DSC.....	64
18. Difractogramas de Cal Viva, Cal Viva Calcinada y CaO grado reactivo (DRX) .....	66
19. Fisisorción de nitrógeno de la Cal Viva.....	68
20. Tipos de isothermas de adsorción y ciclos de histéresis .....	69
21. Morfología de la Cal Viva por SEM .....	73
22. Espectro de la Cal Viva por SEM-EDS .....	73
23. Mecanismo de reacción para la transesterificación con metanol utilizando CaO como catalizador .....	76
24. Mecanismo de formación de la especie metoxido a partir de diglicérido de calcio .....	92
25. Propiedades Críticas de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos .....	129

26. Propiedades para las especies de la reacción de transesterificación .....	130
27. Cromatograma de 5 h de reacción de los ésteres metílicos utilizando aceite de cártamo .....	132
28. Distribución de diámetro de Sauter a los 10 min de reacción .....	133
29. Distribución de diámetro de Sauter a los 20 min de reacción .....	134
30. Distribución de diámetro de Sauter a los 30 min de reacción .....	135
31. Distribución de diámetro de Sauter a 1 h de reacción.....	136
32. Distribución de diámetro de Sauter a 2 h de reacción.....	137
33. Distribución de diámetro de Sauter a 3 h de reacción.....	138
34. Distribución de diámetro de Sauter a 4 h de reacción.....	139
35. Distribución de diámetro de Sauter a 5 h de reacción.....	140
36. Esquema de la columna líquido-líquido .....	153
37. DTI de la columna líquido-líquido.....	154

## ÍNDICE DE TABLAS

Número	Página
1. Propiedades físicas y químicas del biodiesel y el diésel. ....	15
2. Desarrollo estimado del biodiesel por secciones económicas y países.....	19
3. Métodos Patentados de Producción de Biodiesel.....	22
4. Ácidos grasos presentes en el Biodiesel.....	28
5. Propiedades Fisicoquímicas del aceite de Cártamo.....	29
6. Composición del aceite de Cártamo.....	30
7. Ácidos grasos del aceite de Cártamo.....	30
8. Propiedades Físicas del aceite de Canola.....	31
9. Composición del aceite de Canola.....	31
10. Ácidos grasos del aceite de Canola.....	32
11. Densidad de aceite de Canola con respecto a la temperatura.....	33
12. Definiciones de la velocidad de reacción.....	41
13. Etapas típicas del perfil de la reacción de transesterificación.....	42
14. Transesterificación a biodiesel en diferentes condiciones de reacción.....	48
15. Tabla de experimentos con aceite de cártamo.....	52
16. Tabla de experimentos con aceite de canola.....	53
17. Tabla de experimentos con aceite de canola en la columna de contacto líquido-líquido.....	55
18. Parámetros de análisis del cromatógrafo EN-14103.....	56
19. Parámetros de análisis del cromatógrafo EN-14105.....	56
20. Propiedades del aceite de cártamo “Oléico” de acuerdo a la norma EN-14214.....	58
21. Composición del aceite de canola.....	58
22. Pesos moléculares promedio de las especies de la reacción de transesterificación utilizando aceite de canola.....	59
23. Pérdida de peso por temperatura en la Cal Viva.....	65
24. Resultados propiedades texturales de la Cal Viva calcinada por fisisorción de nitrógeno.....	70
25. Composición elemental de la Cal Viva por espectrometría de absorción atómica.....	71
26. Composición semi-cuantitativa de la superficie de la Cal Viva.....	73

27. Basicidad y fuerza básica de la Cal Viva y del CaO .....	74
28. Basicidad y fuerza básica del MgO y CaO .....	89
29. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo LHHW .....	90
30. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo ER .....	91
31. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo LHHW sin adsorción de glicerol en el sitio activo .....	93
32. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo ER sin adsorción de glicerol en el sitio activo .....	93
33. Valor de las constantes cinéticas y datos estadísticos .....	94
34. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo ER sin adsorción de glicerol en el sitio activo utilizando la ecuación de Arrhenius .....	95
35. Valor de las constantes cinéticas y datos estadísticos con valores de Arrhenius .....	96
36. Valores de las constantes cinéticas comparadas de las Tablas 33 y 35 .....	97
37. Porcentajes en peso de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol y ésteres metílicos para la reacción de transesterificación en la columna de contacto líquido-líquido .....	105
38. Tabla de concentración molar (mol/L), en la mezcla de reacción de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol, ésteres metílicos y metanol para la reacción de transesterificación en la columna de contacto líquido-líquido .....	106
39. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo ER .....	110
40. Coeficientes de distribución representativos para el aceite de canola obtenidos del anexo A.1.6 .....	113
41. Diámetros promedio de Sauter .....	114
42. Derivada parcial del cociente del logaritmo natural del coeficiente de actividad y la fracción molar para las especies de la transesterificación .....	116
43. Coeficientes de transferencia de masa para los triglicéridos (OOL), en la columna de contacto líquido-líquido .....	117
44. Coeficientes de transferencia de masa para los diglicéridos (OL), en la columna de contacto líquido-líquido .....	118
45. Coeficientes de transferencia de masa para los monoglicéridos (O), en la columna de contacto líquido-líquido .....	118

46. Coeficientes de transferencia de masa para el glicerol (G), en la columna de contacto líquido-líquido .....	119
47. Coeficientes de transferencia de masa para los ésteres metílicos (MO), en la columna de contacto líquido-líquido .....	119
48. Coeficientes de transferencia de masa para el metanol (MeOH), en la columna de contacto líquido-líquido-sólido .....	119
49. Propiedades del biodiesel (ésteres metílicos), calculadas .....	122
50. Normas Europeas para Biodiesel .....	125
51. Normas ASTM para Biodiesel.....	126
52. Densidad Metanol y Glicerol (Aspen).....	127
53. Densidad de Ésteres Alquílicos de ácidos grasos.....	128
54. Propiedades Críticas de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos .....	129
55. Coeficientes de distribución para las especies de transesterificación.....	131
56. Elementos del DTI de la columna de contacto líquido-líquido.....	154

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

Número	Página
1. Reacciones A, B, C, D y E para la transesterificación de cártamo .....	75
2. Efecto de la relación molar metanol-aceite de cártamo (Catalizador: CaO) .....	77
3. Efecto de la relación molar metanol-aceite de cártamo (Catalizador: Cal Viva) .....	78
4. Efecto en el orden de adición de los reactivos en la reacción de transesterificación utilizando canola, carga de catalizador= 8% (w/w).....	80
5. Efecto en el orden de adición de los reactivos en la reacción de transesterificación utilizando canola, carga de catalizador= 6% (w/w).....	81
6. Efecto de la relación molar en la reacción de transesterificación utilizando canola, carga de catalizador= 8% (w/w) .....	82
7. Efecto de la relación molar en la reacción de transesterificación utilizando canola, carga de catalizador= 6% (w/w) .....	83
8. Efecto de la relación molar en la reacción de transesterificación utilizando canola, carga de catalizador= 6% (w/w), aceite-catalizador combinados al inicio.....	84
9. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación utilizando canola, aceite-catalizador combinados al inicio, relación molar metanol/aceite= 6 .....	84
10. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación utilizando canola, metanol-catalizador combinados al inicio, relación molar metanol/aceite= 9 .....	85
11. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación utilizando canola, metanol-catalizador combinados al inicio, relación molar metanol/aceite= 6.....	85
12. Efecto de la temperatura en la reacción de transesterificación utilizando canola .....	86
13. Comparación de la velocidad de reacción calculada y experimental .....	98
14. Comparación de la velocidad de reacción calculada y experimental del modelo de Arrhenius .....	98
15. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido, relación molar metanol/aceite= 9 .....	99
16. Efecto del diámetro de orificio de entrada a la columna para la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido .....	100

17. Efecto de la relación molar en la columna para la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido, carga de catalizador= 8% ..... 102

18. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido, relación molar metanol/aceite= 6 ..... 103

19. Efecto de la relación molar en la columna para la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido, carga de catalizador= 6% ..... 104

20. Porcentajes en peso de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol y ésteres metílicos para la reacción de transesterificación en la columna de contacto líquido-líquido ..... 106

21. Concentración molar en la mezcla de reacción de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol, ésteres metílicos y metanol para la reacción de transesterificación en la columna de contacto líquido-líquido ..... 107

## Introducción

Actualmente la producción de energéticos es de suma importancia. Son prioritarios aquellos que son renovables y que tienen efectos negativos mínimos en el ambiente. El biodiesel es un energético que cumple con las especificaciones actuales para la producción de energía y en este sentido se está realizando investigación para su producción con el fin de satisfacer a los usuarios finales, la sociedad.

Un punto importante es la optimización de la reacción de transesterificación con el fin de disminuir la carga energética y tiempo de proceso. En este sentido Alenezi y col. (2013), utilizaron un tipo de Columna de flujo descendente como un equipo de contacto líquido-líquido y reactor para la transesterificación de aceite de girasol con catalizador homogéneo; con lo que se consiguió reducir el tiempo de reacción a 2.5 min. Esto debido a que este equipo minimiza la resistencia a la transferencia de masa que es una limitante de la reacción de transesterificación. Sin embargo, a pesar de haber reducido sustancialmente el tiempo de proceso, la propuesta aún presenta la desventaja de emplear catalizador homogéneo, el cual implica un esfuerzo sustancial en su separación, no solo en cuestión de tiempo sino de consumo de agua limpia. Es por eso, que en el presente proyecto se pretende dar solución a este problema probando la misma tecnología pero con un catalizador heterogéneo, con el fin de obtener un alto contacto entre las fases líquidas y la fase sólida lo que permitirá minimizar la resistencia a la transferencia de masa en el proceso y maximizar las ventajas del catalizador heterogéneo.

Por lo tanto en el presente trabajo se planteó la siguiente hipótesis y objetivos.

Hipótesis.

El empleo de una columna de burbujeo adaptada como reactor líquido-líquido-sólido permitirá realizar la transesterificación de un aceite vegetal y alcanzar un contenido de ésteres metílicos de  $\geq 95\%$  en menor tiempo que en un típico reactor de tanque agitado (STR).

## Objetivo General.

Establecer el porcentaje de ésteres metílicos obtenidos mediante la transesterificación de un aceite vegetal en presencia de un catalizador heterogéneo y en una Columna de contacto líquido-líquido-sólido (DLCR), adaptada como reactor con el fin de disminuir la resistencia a la transferencia de masa líquido-líquido-sólido.

## Objetivos Específicos.

Determinar si la cal viva calcinada presenta actividad catalítica igual o superior al CaO grado reactivo en la transesterificación de un aceite vegetal.

Establecer el tipo de aceite, entre cártamo y canola, que favorece la producción de ésteres metílicos.

Determinar las condiciones de reacción en las cuales se obtiene un mayor porcentaje de ésteres metílicos en un reactor de tanque agitado.

Determinar las condiciones de reacción en las cuales se obtiene un mayor porcentaje de ésteres metílicos en una columna de contacto líquido-líquido-sólido.

Establecer el modelo cinético que mejor represente la transesterificación del aceite vegetal estudiado.

El presente trabajo comprende 4 capítulos principales, además de una sección de referencias y una de anexos. En el primer capítulo se detallan los antecedentes que no solamente ayudan a justificar la realización del presente trabajo sino también a comprenderlo y a discutir los resultados obtenidos. En el capítulo 2 se detalla la metodología para lograr los objetivos arriba planteados. Los resultados obtenidos se presentan y discuten en el capítulo 3 y las conclusiones en el capítulo 4. Las referencias empleadas se presentan en la penúltima sección de este trabajo. Finalmente, en el apartado de anexos se incluyen datos importantes empleados para los cálculos realizados, principalmente. También se incluyen ejemplos representativos de resultados que no se incluyen en el capítulo 3 como cromatogramas. Para mejor comprensión del presente trabajo también se incluye un glosario y finalmente se presenta constancia de presentación de resultados en un congreso internacional y la evidencia de un artículo publicado en una revista indizada.

## 1. Antecedentes

### 1.1. Biodiesel

#### **Biodiesel**

El biodiesel consiste en una mezcla de ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos (FAMEs en sus siglas en inglés “Fatty Acid Methyl Ésters”), obtenidos de recursos renovables, principalmente mediante la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales, seguido de la separación del glicerol (sub-producto). El biodiesel es un producto similar al diésel del petróleo que se deriva de biomasa, por lo que constituye un biocombustible renovable.

El biodiesel es definido técnicamente como “combustible compuesto de ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales”, designado como B100 (Biodiesel 100%), y que cumple con los requerimientos de la norma D-6751 “Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100), for Middle Distillate Fuels” de la American Society for Testing and Materials (National Biodiesel Board, Online), o su homóloga europea. European Standard EN-14214 (R. Alenezi, et al., 2013).

Las propiedades de los ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos son mejores que las del aceite directo de las oleaginosas para favorecer una combustión adecuada y es por esto que se requiere convertir las grasas o aceites en biodiesel. Estos aceites o grasas animales se hacen pasar por el proceso de transesterificación derivando ésteres mono-alquílicos de los ácidos grasos correspondientes; esto con el objeto de que sean aptos para utilizarse como combustibles que alcancen los estándares de calidad de acuerdo a la Norma de la calidad de la Unión Europea (Anexo A.1.0), y a la American Society for Testing and Materials (Anexo A.1.1).

### 1.1.1. Propiedades Del Biodiesel

El número de cetano es un indicador de la habilidad de los combustibles para la auto-ignición, después de que han sido inyectados a un motor diésel. En el caso del diésel de petróleo que se utiliza en las carreteras y caminos, se requiere un número de cetano de al menos 40; sin embargo, un número de cetano mayor genera un costo mayor del combustible; es por esto que normalmente se mantiene entre 40 y 45.

El número de cetano del biodiesel es ligeramente mayor al del diésel de petróleo (entre 46 y 60, dependiendo de la materia prima utilizada), y puede reducir el retraso a la ignición. Este factor junto con la menor volatilidad del biodiesel, contribuyen a mejorar las características de la combustión (comienzo más gradual de la combustión), con relación al diésel del petróleo.

El número de cetano para el biodiesel depende de los ácidos grasos presentes en el aceite o grasa de origen. Entre más larga y saturada sea la cadena de carbonos de la molécula mayor es el número de cetano, así mismo el biodiesel destilado se oxida más rápido que el no destilado sin embargo, esto no afecta el número de cetano en el combustible (Van Gerpen, 1996).

En la Tabla 1 se comparan las propiedades físicas y químicas del biodiesel y del diésel del petróleo de acuerdo a las normas ASTM para obtener una calidad uniforme de los combustibles.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del biodiesel y el diésel. (Tyson Shaine K, 2001).

Propiedad	Biodiesel	Diésel
Norma	ASTM D975	ASTM PS121
Composición	C12-C22 FAME	C10-C21 HC
Metil- éster	95.5 – 98 %	-
Carbono (% w/w)	77	86.5
Azufre (% w/w)	0 – 0.0024	≤ 0.05
Agua (ppm)	≤ 0.05	161
Oxígeno (% w/w)	11	0
Hidrogeno (% w/w)	12	13
Número de Cetano	48 - 55	40 - 55
Viscosidad cinemática @ 40 °C	1.9 – 6.0	1.3 – 4.1
Punto de flama (°C)	100 - 170	60 - 80
Punto de ebullición (°C)	182 - 338	188 - 343
Gravedad específica (Kg/L), @ 60°F	0.88	0.85
Relación aire/combustible	13.8	15

En la tabla anterior se observa que por sus propiedades fisicoquímicas, el biodiesel tiene un buen desempeño en la combustión y en general en los motores de combustión diésel sin requerir de grandes modificaciones para su uso, debido a que las propiedades entre el diésel de petróleo y biodiesel son similares, este último es un buen sustituto como fuente combustible.

### 1.1.2. El Biodiesel Como Biocombustible Verde

Ante el constante crecimiento del parque vehicular en el mundo y los altos niveles de contaminación debido a los combustibles de petróleo, la opción del biodiesel como un combustible ecológico que busca disminuir el impacto negativo en la naturaleza es de gran interés en el marco energético actual.

Las principales ventajas del biodiesel contra el diésel de petróleo son:

- Es un fluido con mejor lubricidad que el diésel, en mezclas menores al 20% actúa como un aditivo lubricante del combustible lo que beneficia el funcionamiento del circuito de alimentación del motor y la bomba de inyección.
- Es libre de azufre y compuestos aromáticos en comparación del diésel de petróleo.
- La molécula contiene 11% de oxígeno lo que permite una adecuada combustión con menor relación aire/combustible.
- Debido a su mayor temperatura de inflamación reduce el riesgo de incendios durante su manejo y almacenamiento.
- Se degrada en menos de 21 días por lo que tiene una mejor biodegradabilidad en comparación con el diésel de petróleo, 4 veces más rápida.
- Su toxicidad es inferior a la del diésel de petróleo y de igual manera es insoluble en agua.

Las desventajas que presenta son las siguientes:

- Mayor consumo de combustible, para compensar su menor producción de energía calorífica, la pérdida de potencia es de un 5%.
- Presenta mayor viscosidad y densidad lo que retrasa la fluidez, por lo que en climas fríos requiere de anticongelantes especiales.
- Actúa como un aditivo detergente aflojando y disolviendo sedimentos de los tanques donde se almacene, estos sedimentos pueden obstruir los inyectores, la cámara de combustión, pistón y asiento de válvulas.

- Los ácidos grasos no saturados no son estables, lo que produce residuos durante su oxidación que se depositan en inyectores; combustión incompleta y emisión de contaminantes, el biodiesel debe de ser usado lo más pronto posible.
- La temperatura de inflamación del biodiesel es mayor que la del diésel de petróleo en este sentido puede presentar problemas en el arranque en especial en lugares fríos.
- Con la pureza de B100 se deben cambiar con mayor frecuencia los filtros de combustible por tiempo de operación del motor (cada 200 h con diésel de petróleo y 130 h con B100).
- El biodiesel ataca el caucho por lo que en los componentes debe sustituirse por otro material como el teflón.
- Disuelve pinturas por lo que se debe sustituir estas por bases de poliuretanos.

Considerando lo anterior, las siguientes modificaciones que se recomiendan en el motor a concentraciones mayores al 20% son:

- Cambio del filtro de combustible después del primer tanque de biodiesel.
- Modificación del tiempo de inyección.

### 1.2.3. Perspectiva Del Biodiesel

Actualmente, la producción de biodiesel a nivel mundial se estima en 32.98 billones de litros y para el año 2024 se estima una producción de 38.56 billones de litros de acuerdo a la “Organisation for Economic Cooperation and Development” (OECD/FAO, 2015). La producción estimada de biodiesel se puede ver a continuación (figura 1):

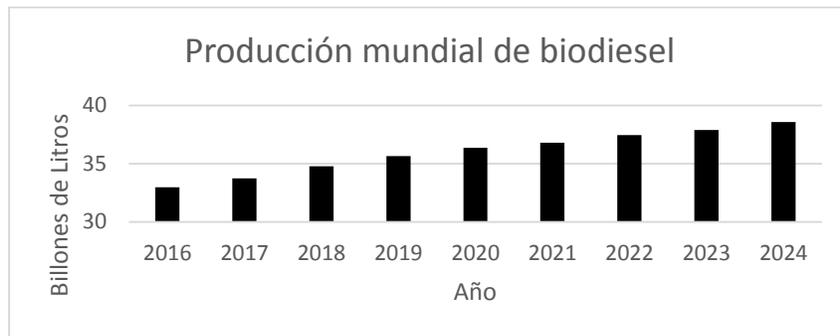


Figura 1. Producción mundial estimada de biodiesel 2016 - 2024 (OECD/FAO, 2015)

De los países de los cuales se estiman para 2024 con mayor uso y producción de Biodiesel es la unión europea tal como se muestra en las siguientes gráficas (figura 2):

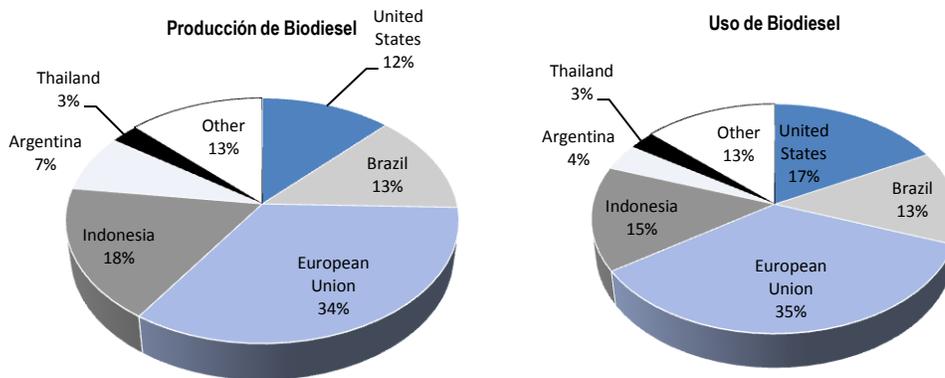


Figura 2. Producción y uso mundial estimado del biodiesel en 2024 (OECD/FAO, 2015).

En países y bloques económicos desarrollados, el biodiesel juega un papel importante como combustible alternativo y tanto así que se estima el crecimiento de su producción. Este crecimiento se ve desarrollado en la siguiente Tabla (Tabla 2):

Tabla 2. Desarrollo estimado del biodiesel por secciones económicas y países. (OECD/FAO, 2015).

BLOQUE ECONOMICO PAIS	PRODUCCIÓN (L/min h)		Crecimiento (%),	USO DOMESTICO (min L)		Crecimiento (%),	USO COMBINADO CON DIÉSEL (%)			
	Promedio 2012-14est	2024	2015-24	Promedio 2012- 14est	2024	2015-24	Energía		Volumen	
							Promedio 2012-14est	2024	Promedio 2012-14est	2024
<b>AMERICA DEL NORTE</b>										
Canadá	392	486	0.33	538	794	1.56	1.9	2.1	2.1	2.3
USA	5 149	4 723	0.41	5 719	6 633	2.19	2.3	2.4	2.5	2.6
<b>EUROPA</b>										
EU	11 599	13 120	0.27	13 014	13 452	-0.34	5.3	5.9	5.7	6.4
<b>OCEANIA</b>										
Australia	63	280	11.96	72	276	11.04	0.3	1.1	0.3	1.2
<b>OTROS</b>										
África del Sur	77	268	17.55	77	268	17.55	-	-	-	-
<b>SUB-SAHARAN AFRICA</b>										
Mozambique	74	78	-0.07	29	42	3.70	-	-	-	-
Tanzania	63	101	4.70	6	38	14.97	-	-	-	-
<b>LATINO AMERICA Y CARIBE</b>										
Argentina	2 565	2 923	1.17	1 043	1 429	0.62	6.7	9.5	7.3	10.3
Brasil	3 118	5 094	1.23	3 119	5 070	1.19	4.9	6.5	5.3	7.0
Colombia	666	968	3.34	665	968	3.37	-	-	-	-
Perú	98	108	0.03	275	272	1.57	-	-	-	-
<b>ASIA Y PACIFICO</b>										
India	300	792	12.89	433	900	8.65	-	-	-	-
Indonesia	2 044	6 789	7.62	1 007	5 638	9.92	-	-	-	-
Malaysia	240	619	5.42	105	294	11.28	-	-	-	-
Pilipinas	187	281	2.04	187	281	2.04	-	-	-	-
Tailandia	944	1 001	1.01	944	1 001	1.01	-	-	-	-
Turquía	13	14	0.88	13	14	0.92	-	-	-	-
Vietnam	28	145	10.02	28	145	10.14	-	-	-	-
<b>TOTAL</b>	<b>27 913</b>	<b>38 569</b>	<b>2.13</b>	<b>27 568</b>	<b>38 297</b>	<b>2.14</b>	<b>3.2</b>	<b>3.6</b>	<b>3.5</b>	<b>4.0</b>

Sin embargo, el panorama para México aún no es claro debido a su poca difusión y estudios al respecto.

## 1.2. Ciencia Del Biodiesel

Desde que se estableció que se pueden utilizar combustibles alternativos basados en aceites, la investigación se ha enfocado en su desarrollo. Estos aceites han substituido en casos de emergencia al diésel aunque su funcionamiento no sea el propicio debido a su alta viscosidad lo que reduce la atomización del combustible e incrementa la penetración. Esto ocasiona depósitos en la maquinaria del motor, anillos del pistón y taponamiento del inyector; es por esto que han sido desarrollados diferentes métodos para reducir la viscosidad de estos aceites, los cuatro principales son :

### **Mezclado (blending)**

En este método, pequeñas cantidades de aceite(s), son mezclados con diésel y otros componentes lo que reduce la viscosidad de la mezcla. (Sarin, 2012)

### **Micro-emulsificación**

Una micro-emulsión es una mezcla en equilibrio coloidal-dispersión de una microestructura líquida ópticamente isotrópica con dimensiones de 1 hasta 150 nm, formada por dos líquidos inmiscibles y uno o más compuestos anfifílicos iónicos. Esta mezcla ternaria promueve las características de spray del combustible haciéndolo un vapor explosivo de los constituyentes de bajo punto de evaporación en las micelas, un ejemplo que paso las pruebas de 200 h EMA es una micro-emulsión preparada al combinar aceite de soya, metanol, 2-octanol y un mejorador del número de cetano a una razón de 52.7: 13.3: 33.3: 1.0. (Sarin, 2012)

## **Pirólisis**

En la pirólisis se emplea temperatura (carga calorífica), como un método para romper enlaces de las moléculas con o sin catalizador y con o sin presencia de oxígeno. Este método se utiliza para descomponer las moléculas grandes de los aceites y transformarlas en pequeñas, el resultado es un combustible cuya composición química y características físicas casi idénticas a la del diésel; sin embargo, la cantidad energética requerida es un problema para esta técnica. (Sarin, 2012)

## **Transesterificación**

Es el método más estudiado y usado debido a las características y costos del producto que es competitivo con el diésel en comparación de los otros 3 métodos. En el apartado 1.3.2 se habla más a detalle de este método. (Sarin, 2012)

### 1.2.1. Métodos para producción de biodiesel

Existen diversos métodos que son empleados para la fabricación de biodiesel y que han prevalecido como base de otros a través del tiempo, los cuales ya han sido patentados y se muestran a continuación:

Tabla 3. Métodos Patentados de Producción de Biodiesel.

Método / Patente	Título
<b>Método de Lurgi GmbH</b> Patente: EP 0523767 (Voeste et al., 1995)	“Process for the production of methyle or ethyle ésters from fatty acids and glycerine by transésterification of oils or greases”
<b>Método de Connemann o método CD</b> Patente: EP 0562504 B1 (Connemann et al., 1995)	Process for the continuous preparation of C1 to C4 alkyl ésters of higher fatty acids.
<b>Método de Biodiesel International AG</b> Patente: WO 95/02661 (Mittelbach et al., 1995)	Process for the preparation of fatty acid alkyl
<b>Método de Henkel AG &amp; Co. KGaA</b> Patente: EP 0494177 B1 (Assmann et al., 1996)	Continuous process for producing lower alkyl ésters
<b>Método de Unilever GmbH</b> Patente: EP 0391485 A1 (Klok and Verveer, 1990)	Process for producing fatty-acid lower-alkyl monoésters
<b>Método del Instituto Francés del Petróleo</b> Patente: EP 0356317 B1 (Stern and Hillion, 1993)	Process for the purification of an éster
<b>Método de Lion Corporation</b> Patente: DE 3107318 C2 (Matsukura and Nakagawa, 1988)	A process for producing high-quality fatty acid éster.
<b>Método de Campo y Hahn GmbH</b> Patente: DE 4238195 A1 (Enchelmaier and Rasehorn, 1994)	Engine fuel-quality rapeseed oil methyl éster production. - by two-stage ésterification with sepn. off of glycerine by-product between the stages

De estos métodos han surgido infinidad de nuevas patentes, normas y nuevas investigaciones, las investigaciones recientes se enfocan en diversos puntos tales como:

- Aspectos políticos, ambientales y socio-económicos del biodiesel (primera y segunda generación).
- Avances en materias primas.
- Avances en el desarrollo de estándares, caracterización y control de calidad.
- Avances en procesos y tecnologías para la producción de biodiesel.

Todos estos con el fin de obtener un biocombustible económico y amigable con el medio ambiente que pueda cumplir con los requerimientos energéticos mundiales actuales y del futuro.

### 1.2.2. La Transesterificación

La transesterificación también llamada alcoholisis, es una reacción química de un triglicérido de cadena larga con un alcohol en presencia de un catalizador y temperatura para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol. Esta reacción global (Fig. 3.), implica una secuencia de reacciones reversibles y consecutivas donde los triglicéridos (TGs), al reaccionar con alcohol (M), son convertidos en diglicéridos (DGs), y luego estos DGs se convierten en monoglicéridos (MGs), seguidos de una conversión de los MGs en glicerol (G), dando como producto tres moléculas de ésteres alquílicos de ácidos grasos (E). En cada paso un éster es producido y por lo tanto tres moléculas son producidas por cada molécula de TG como se muestra en la Fig. 4.

El metanol y el etanol son los alcoholes más usados debido a su bajo costo y afinidad a la reacción, sin embargo, el metanol destaca sobre el etanol ya que ha demostrado mayor selectividad a la reacción debido a que presenta menor impedimento estérico al atacar a los grupos carbonilos. (Sarin, 2012).

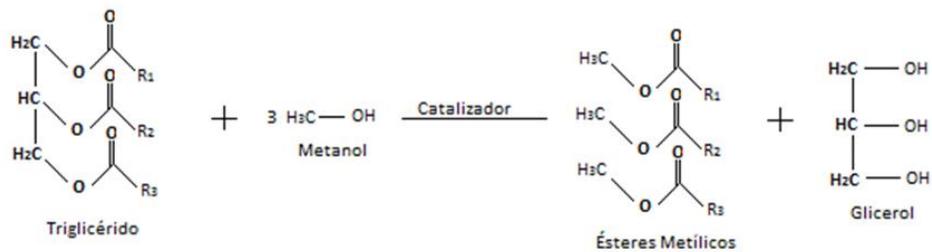


Figura 3. Reacción global de transesterificación (Sarin, 2012)

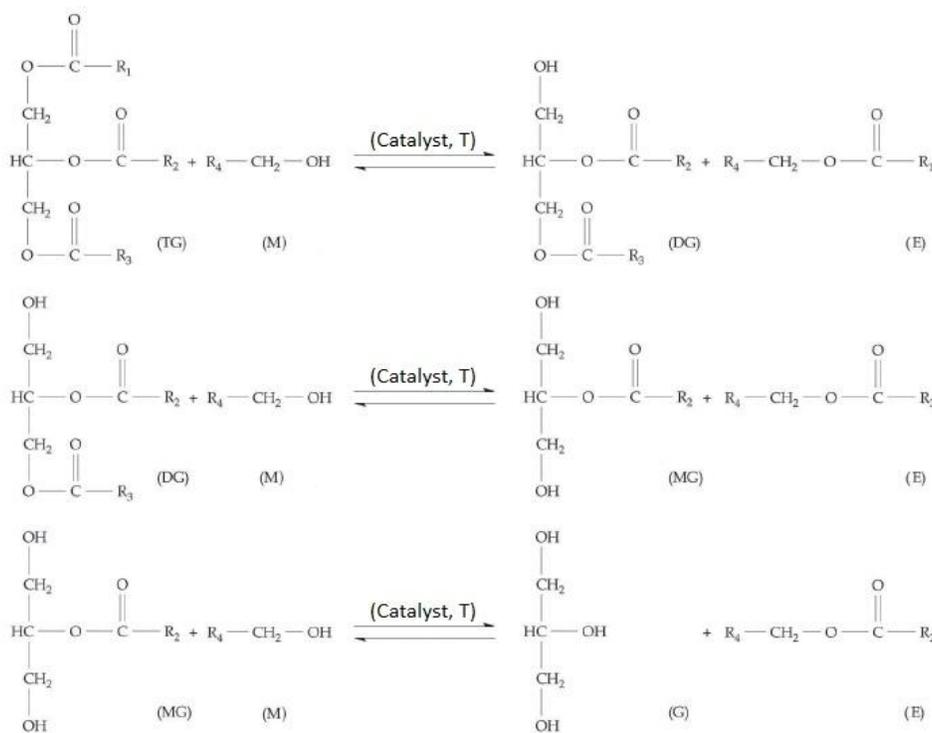


Figura 4. Reacciones consecutivas de la transesterificación. (Sarin, 2012)

Para cada una de las reacciones consecutivas de los intermediarios hay una constante de velocidad de reacción específica, como se muestra en la Fig. 5.

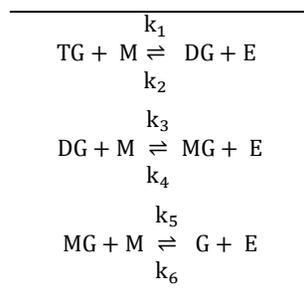


Figura 5. Reacciones consecutivas de la transesterificación con sus respectivas velocidades de reacción.

### 1.3. Grasas y Aceites Vegetales

Las grasas y aceites vegetales son mezclas de líquidos o sólidos de varios glicéridos de origen animal o vegetal denominados como lípidos. Los lípidos son componentes biológicos que son solubles en solventes no polares y son prácticamente insolubles en agua. Las moléculas de los lípidos son diversas en su estructura química y por tanto en su función biológica mientras que la denominación de “grasas y aceites” se refiere al estado físico sólido o líquido.

#### Solubilidad

A temperaturas superiores a sus puntos de fusión, tanto las grasas como los ácidos grasos son totalmente miscibles con una gran variedad de hidrocarburos, ésteres, éteres, cetonas, etc. (Bailey, 1961)

#### Tensión superficial e interfacial

Los aceites comerciales tienden a tener más baja tensión superficial e interfacial debido a la presencia de componentes polares de superficie activa, tales como monoglicéridos, fosfolípidos y jabones. Los monoglicéridos y jabones pueden reducir la tensión interfacial entre agua y aceite. (e-seia.cl, Online)

#### Densidad

La densidad de los glicéridos aumenta a medida que disminuye su peso molecular y al aumentar su grado de instauración.

#### Hidrólisis

Por acción del KOH y CH<sub>3</sub>OH se escinde la grasa generando glicerol y una sal de ácido graso (jabón), a partir de la sal resultante se obtienen los ácidos grasos libres al ser acidificada, esta reacción es relevante desde el punto de vista analítico. (e-seia.cl, Online)

## Refinado de aceite

Con el fin de eliminar las impurezas y conseguir mejores propiedades organolépticas los lípidos son comúnmente refinados, la refinación consiste en una serie de pasos que llevan a cabo el desgomado, neutralización, blanqueamiento, desodoración y decoloración del aceite (Brennan, J.G, 1998).

## Desgomado

El desgomado tiene como objetivo eliminar los fosfátidos y glicolípidos que son extraídos de las semillas disueltas con el aceite. Los triglicéridos se alteran con mayor facilidad y adquieren sabores y olores desagradables si estas sustancias persisten, este proceso se realiza tratando el aceite con agua o vapor, para que los fosfátidos se hidraten y precipiten. (Refinación de aceites, Online)

## Neutralización

Es el proceso por el cual se eliminan ácidos grasos libres de los aceites por neutralización con una base como el KOH, mediante las fórmulas estequiométricas dadas en el American Oils Chemist's Society y utilizando el valor del contenido de ácidos grasos libres (ACG), del aceite crudo, se calcula la cantidad de hidróxido necesario. (Primo Y. E., 1998)

Los aceites bien neutralizados contienen menos de 0.1% de ácidos grasos libres. Esto es recomendable especialmente si los aceites se utilizarán para el proceso de hidrogenación.

## Blanqueamiento y decoloración

El aceite neutro y lavado se decolora añadiendo tierras adsorbentes (arcillosa o sílicea), ya que la clorofila se fija bien a las arcillas y los carotenoides oxhidrilados son absorbidos por las tierras neutras y básicas, mientras que los beta carotenoides y el gospol no lo hacen así; la decoloración se realiza mediante hidrogenación, debido a la desaparición de grupos cromóforos (reducción de enlaces  $\pi$ ). (Primo Y. E., 1998)

## Desodoración

Para dejar libre el aceite de olores y con un sabor suave es necesario retirar las sustancias volátiles que tiene, esto se realiza introduciendo el aceite en un recipiente caliente y vacío al cual se le hace pasar una corriente de vapor directo que arrastra las sustancias volátiles.

### 1.3.1. Propiedades de las Grasas y Aceites Vegetales

Las grasas y aceites vegetales son mezclas de líquidos o sólidos de varios glicéridos con ácidos grasos de origen animal o vegetal. A continuación se muestran los principales ácidos grasos presentes en los aceites que dan lugar al biodiesel:

Tabla 4. Ácidos grasos presentes en el Biodiesel.

Ácido graso	No. De Carbonos y dobles enlaces	Estructura química
Caprílico	C8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Cáprico	C10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Láurico	C12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirístico	C14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmítico	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Palmitoleico	C16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Esteárico	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleico	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleico	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolénico	C18:3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Araquídico	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Eicosenoico	C20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Bohémico	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Eurico	C22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

Las propiedades de los aceites y grasas se ven influenciadas por la composición de ácidos grasos lo que da lugar a las variaciones en sus propiedades fisicoquímicas tales como punto de fusión, índice de grasa sólida, propiedades reológicas, etc.

### 1.3.2. Aceite de cártamo

Se refiere a un aceite producido a partir de la semilla de alazor, la cual es conocida como azafrancillo de México, azafranillo, azafrán, azafrán bastardo, azafrán de moriscos, azafrán romí, azafrán romín, cardo aceitero, cártamo cultivado, cártamo doméstico, hierba papagayo, macuca, simiente de papagayo, simiente de papagayos. (Oleaginosas, Online)

#### Propiedades Fisicoquímicas

A continuación se enlistan algunas propiedades físicas del aceite de Cártamo de acuerdo a la región de cosecha:

Tabla 5. Propiedades Fisicoquímicas del aceite de Cártamo (Al Surmi N.Y. et al., 2015).

Parámetro	Valor		
Región	Malawi	Gizal	Ethiopian
Gravedad Relativa (g/cm <sup>3</sup> ; 25°C/agua a 25 °C)	0.921	0.92	0.919
Índice de refracción (nD 25 °C)	1.471	1.469	1.468
Índice de acidez (% ácido oleic)	0.38	0.31	0.9
Índice de Iodo	147	144	143
Número de saponificación (mg KOH/g)	211.5	215.7	218.35
Valor de peróxido (meq/k)	3.78	4.5	4.1
Material insaponificable	1.2	1.45	1.25

## Composición del aceite

A continuación se muestra la composición del aceite de Cártamo reportada:

Tabla 6. Composición del aceite de Cártamo (Al Surmi N.Y. et al., 2015).

Parámetro	Valor			
	Región	Malawi	Giza	Ethiopian
Triglicéridos (%)		85.34	81.7	84.63
1,3 diglicéridos (%)		1.13	2.1	0.83
1,2 & 2,3 diglicéridos (%)		4.45	4.59	4.23
Monoglicéridos (%)		1.86	2.18	2.13
Ácidos grasos libres (%)		0.38	1.01	0.43
Ésteroles libres (%)		1.1	1.59	1.24
Lípidos polares (%)		1.43	1.53	1.84
Ésteres de ésteroles e hidrocarburos (%)		4.31	5.3	4.67

## Ácidos Grasos del aceite

A continuación se muestra el porcentaje de ácidos grasos en el aceite de Cártamo.

Tabla 7. Ácidos grasos del aceite de Cártamo (Al Surmi N.Y. et al., 2015).

Ácidos Grasos	Malawi	Gizal	Ethiopian
C14:0	-	-	-
C16:0	6.03	6.57	6.66
C17:0	0.02	0.03	0.02
C18:0	2.61	2.01	2.06
C20:0	0.34	0.29	0.30
C22:0	0.24	0.24	0.25
Total Ácidos Grasos Saturados	9.34	9.24	9.4
C16:1	0.06	0.09	0.09
C17:1	0.00	0.01	0.01
C18:1	14.19	11.22	11.39
C20:1	0.19	0.17	0.17
C18:2	74.6	78.24	77.9
C18:3	0.07	0.08	0.08
Total Ácidos insaturados	89.11	89.8	89.64

### 1.3.3. Aceite de canola

Se refiere a un aceite también conocido como aceite de canola producido a partir de la semilla de cualquiera de las variedades de plantas de la familia Brassicaceae, tales como Brassica Napus (L.), Brassica Rapa (L.), o Brassica Juncea (L.). Para ser llamado canola, el aceite debe contener menos de 2 % de ácido erúico y menos de 30 micromoles de glucosinolatos alifáticos por gramo de harina de canola. (Health Canada, 2003)

#### Propiedades Físicas

A continuación se enlistan algunas propiedades físicas del aceite de Canola.

Tabla 8. Propiedades Físicas del aceite de Canola (Przybylski, n.d.).

Parámetro	Valor
Densidad Relativa (g/cm <sup>3</sup> ; 20°C/agua a 20 °C)	0.914 – 0.917
Índice de refracción (nD 40 °C)	1.465 – 1.467
Valor de Crismer	67 – 70
Viscosidad (Cinemática a 20 °C, mm <sup>2</sup> /s)	78.2
Ensayo en frío (15 h a 4 °C)	Aprobado
Punto de humo (°C)	220 – 230
Calor específico (J/g a 20°C)	1.910 – 1.916
Conductividad Térmica (W/m K)	0.179 – 0.188

#### Composición del aceite

A continuación se muestra la composición del aceite de Canola reportada.

Tabla 9. Composición del aceite de Canola (Przybylski, n.d.).

Parámetro	Valor
Triglicéridos (%)	94.4 – 99.1
Fosfolípidos en el Aceite Crudo (%)	Hasta 2.5
Fosfolípidos desgomado en agua (%)	Hasta 0.6

Fosfolípidos desgomado en ácido (%)	Hasta 0.1
Ácidos grasos libres (%)	0.4 – 1.2
No saponificables (%)	0.5 – 1.2
Tocoferoles (ppm)	700 – 1200
Clorofilas (ppm)	5 – 35
Azufre (ppm)	3 - 15

### Ácidos Grasos del aceite

A continuación se muestran los porcentajes de ácidos grasos en el aceite de Canola.

Tabla 10. Ácidos grasos del aceite de Canola (Przybylski, n.d.).

Ácidos Grasos	Canola	Canola baja en ácido	Canola alta en ácido	Canola alta en ácido
		Linoleico	Oleico	Láurico
C10:0	-	-	-	0.1
C12:0	-	-	-	38.8
C14:0	0.1	0.1	0.1	4.1
C16:0	3.5	3.9	3.4	2.7
C18:0	1.5	1.2	2.5	1.6
C20:0	0.6	0.6	0.9	0.4
C22:0	0.3	0.4	0.5	0.2
Total Ácidos Grasos Saturados	6.0	6.2	7.4	47.9
C16:1	0.2	0.2	0.2	0.2
C18:1	60.1	61.1	76.8	32.8
C20:1	1.4	1.5	1.6	0.8
C22:1	0.2	0.1	0.1	0.5
Total Ácidos Grasos Mono insaturados	61.9	62.9	78.7	34.2
C18:2n-6	20.1	27.1	7.8	11.2
C18:3n-3	9.6	2.1	2.6	6.3
Total Ácidos Grasos Poli insaturados	29.7	29.2	10.4	17.5

### Densidad del aceite con respecto a la temperatura

A continuación se muestra una gráfica de la densidad para varios aceites con respecto a la temperatura. Empleando dos valores de los extremos reportados y una regresión lineal se construyó una tabla de valores de densidad para el aceite de cártamo.

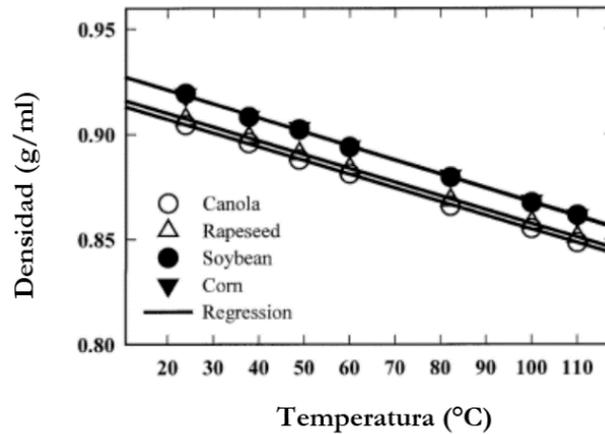


Figura 6. Densidad de varios aceites con respecto a la temperatura (Przybylski, n.d.).

Tabla de densidad del aceite de Canola:

Tabla 11. Densidad de aceite de Canola con respecto a la temperatura.

TEMPERATURA (°C)	DENSIDAD (g/mL)
20	0.905
25	0.902
30	0.900
35	0.898
40	0.895
45	0.890
50	0.885
55	0.880
60	0.875

#### 1.3.4. Biodiesel A Partir De Aceite De Cártamo Y Canola – Éster Metílico De Aceite De Cártamo Y Canola

El biodiesel puede ser producido a partir de una variedad de materias primas; sin embargo, el biodiesel que proviene de cierta materia prima cuenta con características propias del aceite.

##### **Canola**

- Tecnología para su producción y demanda desarrollada (es un biodiesel ampliamente utilizado en Europa) (OECD/FAO, 2015).
- Alto contenido de aceite en la canola (la eficiencia de la canola en cuanto a la producción de aceite por unidad de semilla es superior a muchas otras materias primas)
- Propiedades reológicas superiores en ambientes fríos (debido a su bajo contenido de grasas saturadas su punto de nube es muy bajo, es decir, la temperatura que se requiere para formar pequeños cristales en el combustible es menor en comparación con otros aceites, para el caso de la canola su punto de nube se encuentra en  $-3^{\circ}\text{C}$ )
- Estabilidad oxidativa (debido a su bajo de yodo es un combustible más estable y menos propenso a la oxidación; esta cualidad reduce la probabilidad de que ácidos corrosivos en los depósitos desgasten las bombas de combustión y los inyectores de combustible)
- Calidad estandarizada (Canadá cuenta con un sistema de estandarizado para el aceite de canola, el cual es la base para el desarrollo de normas de biodiesel producido a partir de este aceite que aseguran una calidad consistente a los fabricantes de equipos, proveedores del combustible y a los usuarios). (Canola Council of Canada, Online)

##### **Cártamo**

- La semilla de cártamo tiene un contenido relativamente alto de aceite de 30-45% y se procesa fácilmente sin ningún equipo especial para la siembra, de igual manera se cosecha directamente.
- El cártamo alto en ácidos grasos oleicos tiene la particularidad, debido a sus cadenas no saturadas de carbono, de reducir el humo generado al quemarse y la emisión de partículas contaminantes.

- Los países donde más se cultiva el cártamo son India, USA, México, Etiopía, España, Rusia y Australia. (International Safflower Conference, Online)

#### 1.4. Catálisis

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador.

Cuando los catalizadores reducen o frenan las velocidades de reacción son denominados “catalizadores negativos” o “inhibidores – venenos catalíticos” respectivamente. A su vez, las sustancias que aumentan la velocidad de reacción o la activan son denominados “catalizadores positivos” o “activadores - promotores”.

En la reacción de transesterificación se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final. Los catalizadores pueden ser ácidos homogéneos ( $H_2SO_4$ , HCl,  $H_3PO_4$ , R-SO<sub>3</sub>), ácidos heterogéneos (Zeolitas, Resinas Sulfónicas,  $SO_4/ZrO_2$ ,  $WO_3/ZrO_2$ ), básicos heterogéneos (MgO, CaO, Na/NaOH/ $Al_2O_3$ ), básicos homogéneos (KOH, NaOH), o enzimáticos (Lipasas: Cándida, Penicillium, Pseudomonas).

La opción de utilizar uno u otro catalizador depende del equipo en cuestión y de los costos de producción; sin embargo, algunos catalizadores exhiben cualidades importantes frente a otros como son tiempos de reacción reducidos, facilidad de remoción y reutilización, minimizan la corrosión, benignos al medio ambiente, etc.

### 1.4.1. La transesterificación con ácidos como catalizadores

La transesterificación usando un catalizador ácido ha sido empleada desde un inicio para la obtención de biodiesel. Generalmente los ácidos empleados son HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub> y ácidos sulfónicos. El mecanismo de reacción en medio ácido inicia con la formación de un ion hidronio debido a un ácido en el medio, el ion hidronio reacciona con el éster para formar un éster protonado que reacciona con un alcohol para formar un intermedio no estable que se descompone en un glicérido y un éster metílico, el mecanismo se muestra a continuación,

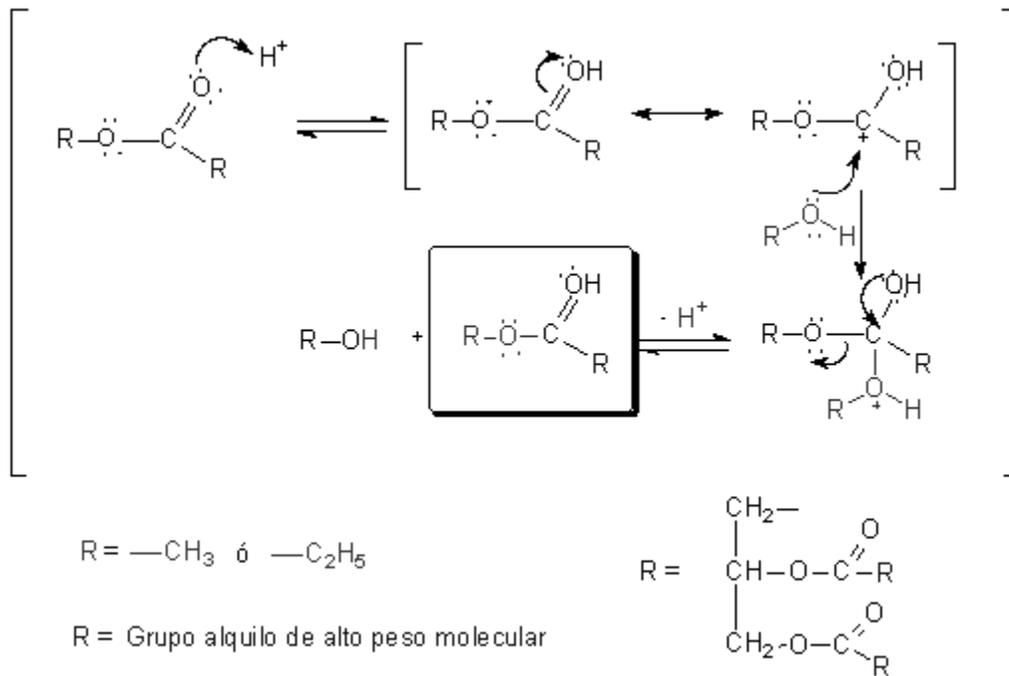


Figura 7. Mecanismo de reacción en medio ácido (Ulf Schuchardt, 1998).

Entre las ventajas de la reacción en medio ácido se encuentran,

- El desempeño de la reacción no se afectado por la presencia de ácidos grasos libres.

- Los catalizadores ácidos pueden catalizar simultáneamente la esterificación y la transesterificación lo que reduce el proceso en caso de utilizar materias con ácidos grasos libres.

#### 1.4.2. La transesterificación con bases como catalizadores

Un catalizador alcalino coadyuva a alcanzar alta pureza y altos rendimientos de biodiesel en un corto período de tiempo. En el mecanismo de la transesterificación por medio básico, el primer paso es la reacción de un alcohol con una base la cual desprotona el protón -COH del alcohol para formar la especie metóxido, ésta ataca a un carbonilo del triglicérido con lo que eventualmente se forma un éster metílico y el diglicérido correspondiente (al recuperar el protón de la base); el ciclo continua dos veces más (siendo un total de tres veces), por el que se forma el monoglicérido y finalmente el glicerol mas 3 moléculas de ésteres metílicos; el mecanismo de reacción se muestra en la siguiente figura,

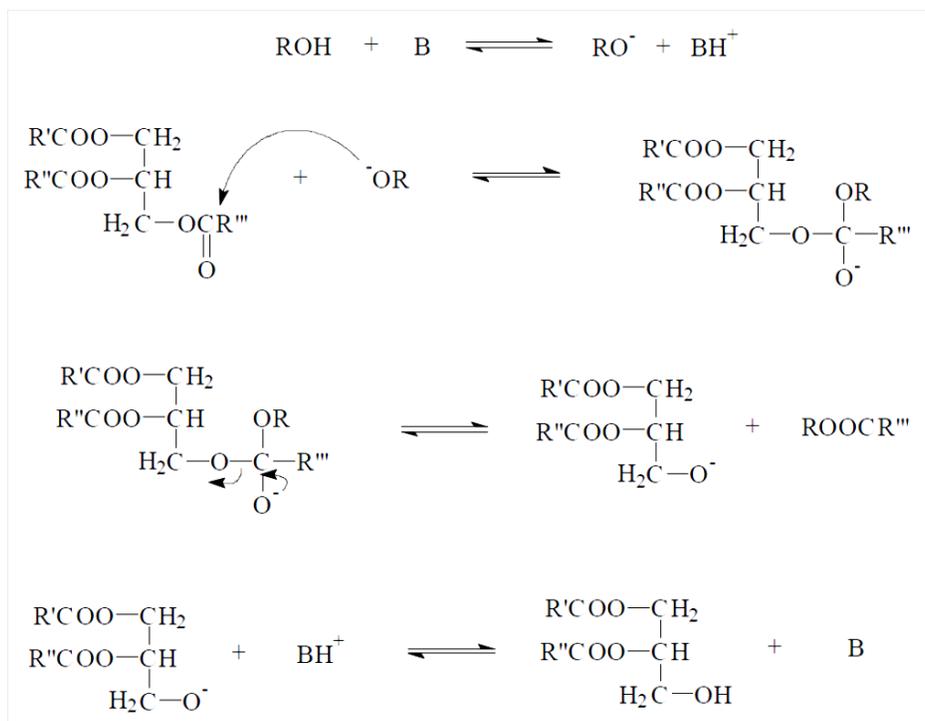


Figura 8. Mecanismo de reacción en medio básico, donde B es la base, R es la cadena carbonada del alcohol, R', R'' y R''' son ácidos grasos. (Ulf Schuchardt, 1998).

La reacción utilizando catalizadores básicos es hasta 4000 veces más rápida que con catalizadores ácidos, sin embargo, los catalizadores alcalinos son fuertemente sensibles a la presencia de agua y los ácidos grasos libres (AGL) presentes en las materias primas, lo que puede causar saponificación de los cationes sobre el éster. De hecho, si el aceite contiene más de 0.5 % de peso de ácidos grasos libres, el aceite no es adecuado para ser utilizado como un reactivo durante el proceso de transesterificación alcalino, ya que el catalizador alcalino reaccionará con los ácidos grasos libres para producir jabón; ésta reacción es indeseable puesto que disminuye el rendimiento del biodiesel e inhibe la separación de ésteres y glicerol.

De esta manera las reacciones secundarias que se pueden dar son las siguientes:

· Reacción de saponificación

La saponificación es una reacción orgánica en la que participan un éster, ácido carboxílico y un alcohol en medio básico donador de grupos  $-OH$ , en donde el hidróxido ataca al carbonilo nucleofílico del éster, formándose un intermedio no estable con carga negativa para estabilizarse es necesario remover un grupo alcóxido con lo que se obtiene un alcóxido y un ácido carboxílico, finalmente el alcóxido desprotona al ácido carboxílico obteniéndose un carboxilato (Jabón), y un alcohol; el mecanismo descrito se presenta a continuación:

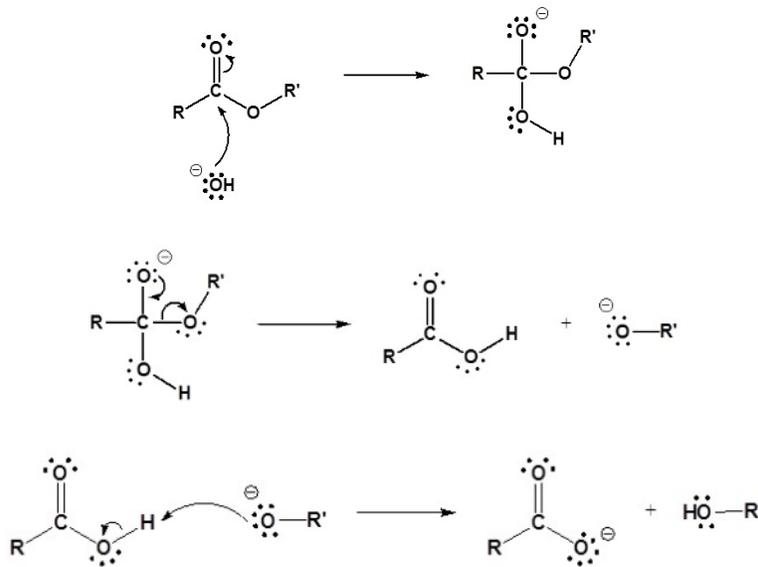


Figura 9. Mecanismo de reacción de la saponificación. (K. Schumann, 2005).

La saponificación está favorecida cuando se utiliza el hidróxido potásico o sódico, ya que sus moléculas contienen los grupos OH responsables de esta reacción. Así, cuando se utilizan estos catalizadores, se debe tener especial precaución con las condiciones de reacción, especialmente la temperatura y la cantidad de catalizador básico, para reducir al máximo la saponificación.

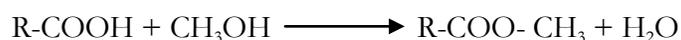
· Reacción de neutralización de Ácidos grasos libres

La neutralización de ácidos grasos libres se lleva a cabo al reaccionar con el catalizador básico en presencia de agua, produciendo jabón como en el caso de la saponificación, la reacción se muestra a continuación,



El triglicérido reacciona con el catalizador básico, consumiéndolo en presencia de agua y dando lugar a la formación de jabones (reacción de saponificación y neutralización de ácidos grasos libres).

Los ácidos grasos libres se pueden eliminar mediante una reacción de esterificación con un catalizador ácido con lo que se formaría el éster metílico el cual se aprovecha para la consecuente reacción de transesterificación, la reacción de esterificación se muestra a continuación,



El más común es el calentamiento de una mezcla del alcohol y del ácido correspondiente con ácido sulfúrico, utilizando el reactivo más económico en exceso para aumentar el rendimiento y desplazar el equilibrio hacia la derecha (esterificación de Fischer). El ácido sulfúrico sirve en este caso tanto de catalizador como de sustancia higroscópica que absorbe el agua formada en la reacción. A veces es sustituido por ácido fosfórico concentrado.

En la práctica este procedimiento tiene varios inconvenientes. El alcohol puede sufrir reacciones de eliminación formando olefinas, esterificación con el propio ácido sulfúrico o de formación del éter, y el ácido orgánico puede sufrir decarboxilación.

### 1.4.3. Catálisis homogénea y heterogénea

Los catalizadores homogéneos tanto ácidos como básicos presentan las siguientes ventajas,

- Tiempos de reacción rápidos ( $\sim 1$  h)
- Pureza (aprox 99 %)
- Rendimiento (aprox 99 %),

Sin embargo, presentan las siguientes desventajas,

- Corrosivos
- Dañinos al medio ambiente
- Separación utilizando lavados con grandes cantidades de agua y tiempo de proceso
- No son re-utilizables

Los catalizadores básicos heterogéneos presentan varias ventajas en contraste con las desventajas mencionadas anteriormente tales como,

- No son corrosivos
- Benignos para el ambiente,
- Regenerados y reutilizados
- Presentan menores problemas para ser desechados
- Fáciles de separar de los productos líquidos
- Diseñados para dar mayores actividades, selectividad y largos periodos de vida útil. (Xuejun Liu et al., 2007)

Sin embargo, también presentan desventajas tales como,

- Lixiviación de los sitios activos puede resultar en la contaminación del producto
- Alto régimen de turbulencia para el contacto de las especies de reacción
- En algunos puede resultar complicado el procedimiento para su síntesis
- Tiempos de reacción mas largos
- Desactivación del catalizador al exponerlo al medio ambiente

En la actualidad, la investigación de biodiesel se centra en la exploración de catalizadores sólidos nuevos y sustentables y se pretende incorporarlos en reactores de flujo continuo. La motivación para esto es que se pueden reducir al mínimo los costos de separación y purificación de productos, por lo que el biodiesel será económicamente viable y capaz de competir con el diésel a base de petróleo, las características ideales para un catalizador heterogéneo son: poros grandes interconectados y una concentración desde moderada a alta en la fuerza ácida o básica de los sitios activos. (Man K. L. et al., 2010)

### 1.5. Cinética de la reacción

La cinética estudia la rapidez de las reacciones, lo que es una herramienta importante en la ingeniería de reacciones ya que permite conocer la variación de la concentración de las especies a través del tiempo y a partir de esta es posible deducir el mecanismo íntimo de la reacción descompuesto en actos de reacciones elementales y de los factores que influyen sobre ella explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción que conduce al diseño de un proceso y a la optimización en muchos aspectos como la reducción de los costos de operación y tiempos de procesos. Por lo tanto es indispensable para el diseño de un reactor químico.

La rapidez de reacción se expresa como el cambio de concentración de las especies reaccionantes con respecto al tiempo y está en función de las concentraciones de las especies, la temperatura, presión y la cantidad de catalizador, de modo que se expresa normalmente como:

$$\frac{dC}{dt} = r = f(C, T, P, W_{cat}) \quad \text{Ecuación (1)}$$

Ya que un sistema de reacción puede variar en condiciones dependiendo si es un sistema homogéneo o heterogéneo, isobárico, isotérmico, etc.; se emplean diferentes definiciones de rapidez de reacción las cuales se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Definiciones de la velocidad de reacción.

Definición	Unidades
$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}$	$\frac{\text{moles de } i}{(\text{volumen de reacción})(\text{tiempo})}$
$r'_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt}$	$\frac{\text{moles de } i}{(\text{carga de catalizador})(\text{tiempo})}$
$r''_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt}$	$\frac{\text{moles de } i}{(\text{superficie de catalizador})(\text{tiempo})}$
$r'''_i = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt}$	$\frac{\text{moles de } i}{(\text{volumen de catalizador})(\text{tiempo})}$

### 1.6.1. Perfil de la rapidez de reacción de transesterificación

El perfil para la reacción de transesterificación es de tipo sigmoideo, y presenta 3 etapas de velocidad de reacción características las cuales se presentan en la siguiente Tabla 13 (Likozar et al., 2014).

Tabla 13. Etapas típicas del perfil de la reacción de transesterificación.  
(Likozar et al., 2014)

Etapa	Paso Controlante
1°	Transferencia de masa (lento)
2°	Cinética de reacción (rápido)
3°	Equilibrio de reacción (lento)

Estas etapas se muestran en el siguiente perfil de velocidad de reacción (figura 10):

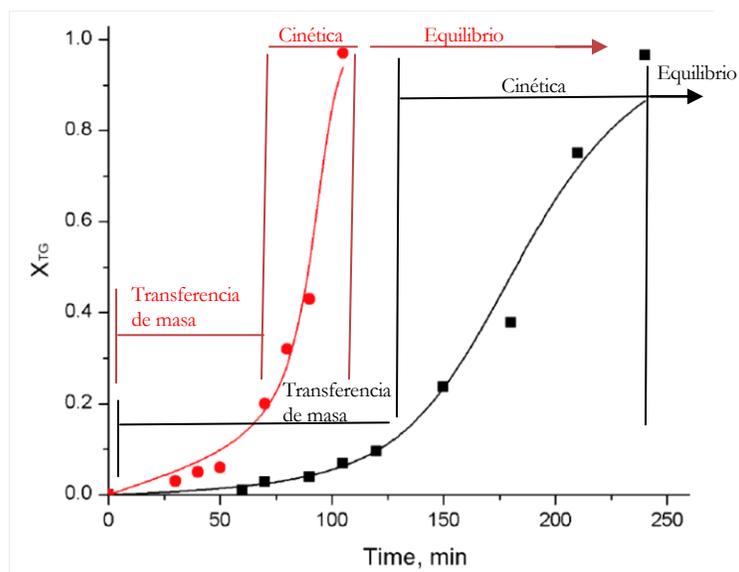


Figura 10. Ejemplo de las etapas en el perfil de la reacción de transesterificación, utilizando aceite de girasol utilizando catalizador heterogéneo  $\text{CaO.ZnO}$   $T= 60^{\circ}\text{C}$ , relación molar metanol-aceite: 10:1, rpm= 1000 (curva en rojo), y 300 (curva en negro). (Lukić Ivana et al., 2014)

Para el CaO hay diversos trabajos reportados que incluyen la cinética de reacción de acuerdo a su orden de reacción de acuerdo a la rapidez de reacción descrita en la tabla 12, a continuación se enlistan algunos de estos trabajos:

1. Reactivos: aceite de girasol / metanol (6:1 @ 80°C)
  - Orden de reacción: Pseudo primer orden
  - Constante de velocidad específica:  $65.63 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$Referencia: Vujicic Dj. et. al, 2010
2. Reactivos: aceite de girasol / metanol (6:1 @ 60°C)
  - Orden de reacción: Pseudo primer orden
  - Constante de velocidad específica:  $0.070 \text{ min}^{-1}$Referencia: Vlada B. et. al, 2009
3. Reactivos: aceite de soya / metanol
  - Orden de reacción: Pseudo primer orden con respecto a  $C_{\text{Metanol}}$
  - Constante de velocidad específica:  $0.0046 \text{ min}^{-1}$Referencia: Alok K. et. al, 2007
4. Reactivos: aceite de camelina sativa / metanol (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1 @ 100°C)
  - Orden de reacción: Pseudo primer orden con respecto a  $C_{\text{Metanol}}$
  - Constante de velocidad específica:  $0.0006 \text{ min}^{-1}$Referencia: Prafulla P. et. al, 2011

Como se observa en el listado anterior los trabajos en cinética de reacción para CaO son reportados de pseudo primer orden y su constante de velocidad de reacción es característica del aceite utilizado. En general presentan velocidades de reacción de menor magnitud a la catálisis homogénea.

### 1.6.2. La transesterificación y los fenómenos de transporte

De los fenómenos de transporte que se presentan durante la transesterificación el más significativo es el de transferencia de masa debido a que la transesterificación se realiza entre dos fases inmiscibles, alcohol y aceite; y siendo que la reacción se realiza preferentemente utilizando catalizadores ácidos o básicos los cuales se distribuyen en mayor o total proporción en el alcohol, la reacción no se puede llevar en la capa interfacial alcohol-aceite y es necesario que las especies reactivas y productos se difundan a través de ambas fases, lo que por la naturaleza de los alcoholes (ligeramente polares), y aceites (prácticamente no polares), dificultan para su transporte, es decir presentan resistencia a la transferencia de masa al difundirse en su fase opuesta. Debido a esta inmiscibilidad se recurre a sistemas potentes de agitación que favorezcan la interacción de ambas fases; sin embargo, la fuerza de cohesión entre las moléculas forman subunidades estables con capa limitantes entre ambas fases. En el caso de la transesterificación se conoce que estas subunidades presentan la morfología de una gota de la fase volumétrica en menor proporción. Para el caso de la transesterificación es la fase del alcohol, esto debido a que para la transesterificación no es usual utilizar relaciones metanol-aceite donde la fase volumétrica del metanol predomine, de hecho utilizando metanol la relación molar para tener una fase volumétrica mayor a la del aceite debería de ser mayor a 17:1, cuando la relación estequiométrica de la reacción es 3:1. Likozar y colaboradores (2014) estudiaron el sistema en un reactor agitado a escala laboratorio con metanol como se muestra en la siguiente imagen (Figura 11),

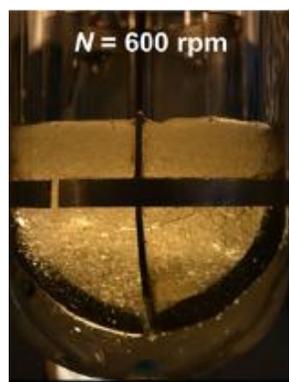


Figura 11. Reactor de tanque agitado a escala laboratorio, rpm= 600 (Likozar et al., 2014).

De este modo y utilizando una cámara óptica desarrollaron un modelo de gotas de metanol que contiene al catalizador en su interior rodeado de la fase de aceite, como se muestra en la siguiente figura 12,

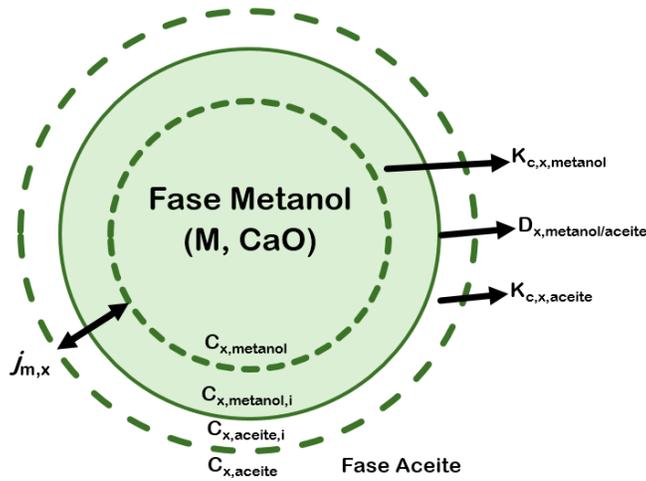


Figura 12. Modelo de gota de metanol en la fase de aceite para la transesterificación, donde “C” es la concentración del componente x, “x” es cualquier especie involucrada en la reacción, “K” es el coeficiente global de transferencia de masa para el compuesto x, “D” es el coeficiente de distribución del componente x, “j,m” es el flux molar del componente x e “i” es la interfase metanol y aceite (Likozar et al., 2014).

Para el caso de un catalizador heterogéneo el modelo podría presentar difusión interna en caso de que el tamaño de poro y sitios activos lo permitan como se muestra en la siguiente figura 13,

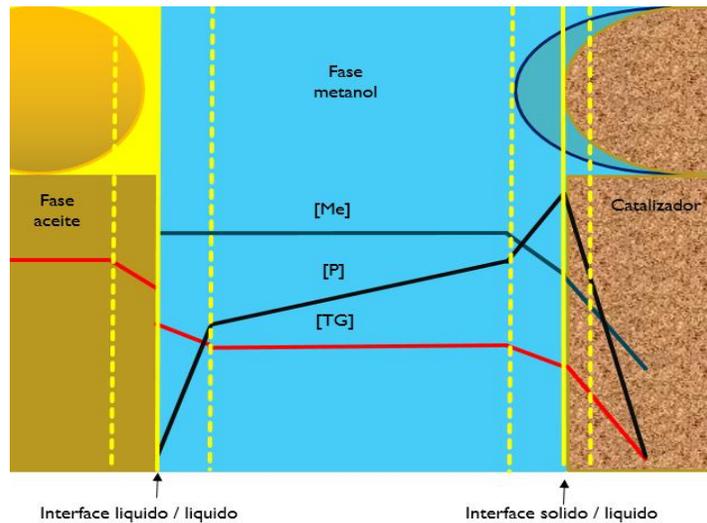


Figura 13. Modelo de transferencia de masa con catalizador heterogéneo, donde [Me]= concentración de Metanol, [P]= concentración de los Productos, [TG]= concentración de triglicéridos.

### 1.6.3. Columnas de Contacto

Una Columna de Burbujeo es una columna que cuenta con un burbujeador (aparato con el cual una corriente de gas en forma de pequeñas burbujas, es introducida en un líquido). Prácticamente en todos los sistemas de burbujas de gas-líquido, la resistencia de la fase líquida a la transferencia de masa es la que controla fuertemente, y los coeficientes para la fase gaseosa no son necesarios (Robert E. Treybal, 2da Edición). También se les conoce como contactores gas-líquido.

Las columnas de burbujeo están ganando relevancia por su uso versátil tanto en procesos de la industria química como en bioquímica, tales como refinerías de petróleo, hidrogenación, fermentación, etc. Cierta tipo de columnas de burbujeo, CDC por sus siglas en inglés “Cocurrent Downflow Contactor” poseen varias ventajas tales como tamaños de burbujas más finas y uniformes, coalescencia de burbujas insignificante, homogenización de las fases, mayores tiempos de residencia de las burbujas gaseosas y que cada pequeña cantidad de gas puede ser dispersado. Por lo tanto este tipo de reactor tiene una mayor eficiencia en la transferencia de masa en comparación con otros procesos convencionales (Ajay Mandal et al., 2003).

Las columnas de burbujeo como reactores pueden ser empleadas en flujo ascendente y descendente y aunque generalmente utilizan catalizador suspendido, también pueden operar en modo de lecho fijo. Las ventajas que ofrece un reactor de lecho fijo es que proveen una larga vida al catalizador, eliminación del paso de separación del catalizador y la gran posibilidad de aproximarse al flujo pistón. Una ventaja adicional de la columna de burbujeo de flujo descendente CDC (Cocurrent downflow contactor), recae no sólo en su habilidad de mejorar la absorción de gas con los coeficientes de transferencia de masa volumétricos  $>0.25 \text{ s}^{-1}$  pero también en el mejoramiento del coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido ( $k_L$ ), debido a su alto grado de turbulencia a la entrada del reactor (Winterbottom et al., 2000).

En operaciones donde se manejan líquidos no miscibles, el transporte de reactivos puede determinar la rapidez de reacción específica. Por lo que los reactores líquido-líquido requieren de la dispersión de una o ambas de las fases líquidas para proporcionar suficiente área interfacial para la transferencia de

masa. Esto se puede lograr por el uso de mezcladores, chorros, o medios mecánicos estáticos, como en un reactor de tanque agitado, debido a que las columnas de burbujeo son equipos que maximizan la dispersión de las fases, es de especial interés aplicarlas en los problemas de contacto líquido-líquido.

En el presente trabajo se utilizará una columna de burbujeo como contactor líquido-líquido y en esta modalidad la columna es llamada (DLCR), Downflow Liquid Contactor Reactor. En este sentido la transesterificación del aceite de girasol en un DLCR fue estudiada por R. Alenzi y colaboradores bajo condiciones de reacción de 30-40 °C y presión atmosférica utilizando como catalizador NaOH en medio homogéneo y los resultados fueron comparados con procesos existentes en la literatura. Así mismo se realizaron estudios para determinar los efectos de las variables de operación (R. Alenezi, et al., 2013). Cabe mencionar que dicho estudio (Alenezi, et al., 2013), se tomará como base para contrastar los resultados obtenidos en el presente proyecto de investigación.

Para aplicar de manera exitosa una columna de burbujeo es fundamental entender su hidrodinámica. El problema principal de la complejidad de la hidrodinámica de una columna es establecer la relación entre el patrón de flujo y los parámetros de diseño tales como (Piedra-Díaz et al., 2008),

- Caída de presión
- Pérdidas hidráulicas.
- Fracciones volumétricas de las fases.

Una breve descripción del desempeño utilizando diferentes equipos se muestra a continuación:

Tabla 14. Transesterificación a biodiesel en diferentes condiciones de reacción.

Transesterificación a biodiesel en diferentes condiciones de reacción.

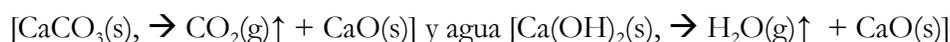
Raw Material	Catalyst	Type of alcohol	$n_{R-OH}/n_{Oil}$	Catalyst amount (wt%)	T (°C)	P (Mpa)	Reactor volume (cm <sup>3</sup> )	Reactor	Type of agitation	Speed agitation (rpm)	Reaction/residence time (h)	Yield (%)	Refs
Soybean oil	Ca(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CaCO <sub>3</sub>	propanol	30	1	60	0.101	60	Packed-bed reactor	-	-	2.8	95	(Hsieh et al., 2010)
Soybean oil	Calcium glyceroxide	methanol	12	4.27	60	0.101	-	Batch reactor	Magnetic Stirrer	500	2	89	(Kouzu et al., 2010)
Soybean oil	Lipase-Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanoparticle biocomposite	methanol	6	-	40	0.101	136	Four-packed-bed reactor	-	-	192	88	(Wang et al., 2011)
Soybean oil	K $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	methanol	24	10.6	60	0.101	3705	Rotating packed bed	Six-blade turbin	800	1	96	(Chen et al., 2011)
Soybean oil	Ca(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CaCO <sub>3</sub>	methanol	20	0.79	60	0.101	-	Stirring packed-bed reactor	-	-	2.05	97	(Li et al., 2013)
Soybean oil	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	butanol	30	1	117	0.101	400	Five neck flask	Mechanical stirrer	-	2	97	(Freedman et al., 1986)
Crude oil of pongania pinnata	KOH	methanol	10	1	60	0.101	-	CSTR	-	-	1.5	92	(Karmee and Chadha, 2005)
Sunflower oil	KOH	methanol	6	1	20	0.101	1000	Glass reactor	Two flate-blade paddle	120	1.5	90	(Stamenković et al., 2007)
Sunflower oil	Activated CaO	methanol	13	3	60	0.101	-	Stirred vessel	Helix Stirrer	1000	1.67	94	(Granados et al., 2007)
Sunflower oil	NaOH	methanol	6	0.5	60	0.101	500	Erlenmeyer flask	Magnetic Stirrer	600	1	97.5	(Bambase et al., 2007)
Sunflower oil	KOH	methanol	6	1	30	0.101	1000	Glass reactor	Two flate-blade paddle	-	0.5	88	(Stamenković et al., 2008)
Sunflower oil	NaOH	methanol	6	1	65	0.101	250	Batch reactor	Helix Stirrer	300	0.67	95	(Vicente et al., 2005)
Soybean oil	CaO	methanol	12	8	65	0.101	100	Glass reactor	Magnetic Stirrer	100	1.5	95	(Liu et al., 2008)
Rapeseed oil	KOH	methanol	6	1.59	22.8	0.101	320	Batch reactor	Magnetic Stirrer	-	0.67	87	(Komers et al., 2002)
Palm oil	NaOH	methanol	6	1	60	0.101	-	Liquid-liquid film reactor	-	-	0.37	87	(Narváez et al., 2009)
Sunflower oil	NaOH	methanol	4.5	0.43	40	0.101	1130	DLCR	-	-	2.5	99	(Alenezi et al., 2013)
Canola oil	KOH	methanol/ ethanol	6	0.01	30	0.101	-	Erlenmeyer flask	Magnetic Stirrer	-	0.67	99.2	(Kulkarni et al., 2006)
Canola oil	Li, Na, K supported over CaO	methanol	6	3.16	60	0.101	-	Erlenmeyer flask	Magnetic Stirrer	-	2	96.3	(D'Cruz et al., 2007)
Canola oil	-	Supercritical methanol	6	-	270	10	100	Autoclave reactor	-	-	2.75	102	(Lee et al., 2012)
Rapeseed oil	CaO modified with (TMCS)	methanol	15	5	65	0.101	-	Three neck bottom flask	-	-	3	94.6	(Tang et al., 2011)
Rapeseed oil	CaO/MgO	methanol	18	10	64.5	0.101	250	Three neck flask	Mechanical stirrer	-	2	64	(Yan et al., 2007)
Rapeseed oil	NaOH	methanol	6	1.2	64.5	0.101	250	Three neck flask	Mechanical stirrer	-	2	92	(Yan et al., 2007)
Canola oil	NaOH	methanol	23.9	0.5	65	0.101	6000	Membrane Reactor	-	-	1	84.21	(Cao et al., 2008)
Canola oil	KOH	methanol	6	0.02	60	0.101	500	Erlenmeyer flask	Mechanical stirrer	200	1	80	(Haagenso et al., 2010)
Canola oil	KOH	methanol	6	0.8	70	0.101	6000	Glass reactor	Six flat-blade disk turbine	400	75	91.5	(Likozar and Levec, 2014)
Jatropha	CaO	methanol	9	1.5	70	0.101	100	Flask	Magnetic Stirrer	-	2.5	93	(Zhu et al., 2006)
Sunflower oil	CaO	methanol	41	3	252	24	100	Autoclave reactor	Magnetic Stirrer	-	0.434	98.9	(Demirbas, 2007)
Karanja	CaO/Li	methanol	12	2	65	0.101	500	Stirred tank reactor	Mechanical stirrer	600	8	94.9	(Meher et al., 2006)
Tallow seed oil	CaO/KF	methanol	12	4	65	0.101	250	Three neck flask	-	-	2.5	96.8	(Wen et al., 2010)
Soybean oil	MgO	methanol	36	3	260	28.7	200	Autoclave reactor	Magnetic Stirrer	1000	0.17	99	(Wang and Yang, 2007)

## Capítulo 2

### 2.1 METODOLOGIA

#### 2.1.1 Preparación del catalizador

La cal viva se trituró en un mortero cerámico, se pasó a través de tamices recuperándose el material contenido entre las mallas de 0.12 mm y 0.84 mm, a continuación se calcinó a 900 °C durante 8 h con el fin de realizar la desorción de dióxido de carbono y la transformación a CaO,



También se utilizó el óxido de calcio grado reactivo suministrado por Sigma Aldrich sin tratamiento térmico debido a la pureza con la que el reactivo contaba 99.9% y debido a que su manipulación podría contaminarlo en lugar de purificarlo. La exposición al aire se evitó con el fin de impedir la contaminación manteniendo el reactivo en un desecador de gel sílice y cubierto sin exposición a luz.

#### 2.1.2 Caracterización del catalizador

Se llevó a cabo el análisis al óxido de calcio y Cal viva por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Bruker y una fuente de radiación de Cu K $\alpha$  de 35 kV y 35 mA. Los datos fueron recolectados en 2 $\theta$  durante un rango de 20-100 ° con un tamaño de paso de 0.029193 grados y una velocidad de 26,5 s/paso.

Se analizó la Cal Viva por Calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico (TGA), en un equipo SDT Q600 simultáneo TGA/DSC, utilizando un equipo TA Instruments bajo un flujo de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 ° C/min.

De igual manera se analizó la Cal Viva antes y después de ser calcinada por fisisorción de nitrógeno (método BET MultiPoint), se llevó a cabo en un equipo de absorción de gas automatizado y los datos se analizaron con ASiQwin Quantachrome Versión 2.02.

Se realizó el análisis de la Cal Viva por absorción atómica utilizando un equipo Varian de absorción atómica AA240FS Fast Sequential Spectrometer con lámparas de calcio (422.7 nm), y magnesio (285.2 nm). Las muestras se disolvieron primero en ácido nítrico y se diluyeron hasta el intervalo de aforo. Finalmente se realizó el análisis de la Cal Viva por microscopía electrónica de barrido utilizando espectroscopia de energía dispersa (SEM-EDS), utilizando electrones con un voltaje de 20kV.

### 2.1.3. Determinación de la basicidad

La basicidad y la fuerza básica de la Cal Viva se determinaron utilizando indicadores Hammett siguiendo una metodología similar a la propuesta por (Tomar y Kikuchi et al., 1971), y Ono (Ono et al., 2011). Para determinar la fuerza básica en el catalizador, se añadieron 100 mg de catalizador a 5 ml de benceno, se adicionaron tres gotas del indicador y se agitó durante 4 horas. Los indicadores añadidos (0.1 % w/w), fueron azul de bromotimol (pH 6.0 – 7.6, Amarillo – Azul), fenolftaleína (pH 8.3 – 10.0. Incoloro – Violeta), y 2,4- dinitroanilina (pH 9.8 – 15, Amarillo – Violeta). La basicidad se cuantificó por titulación con ácido benzoico mediante la adición de 1 gramo de catalizador en 15 ml de benceno, 3 gotas de indicador y después se agitó durante dos horas. Posteriormente, la suspensión resultante se tituló con ácido benzoico disuelto en benceno 0.05 M para ver un cambio de color del indicador ya adsorbido sobre el sólido.

### 2.1.4 Procedimiento de la reacción en un reactor de tanque agitado

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor de vidrio de tanque agitado de 250 mL acoplado a un condensador y una parrilla magnética como se muestra en la figura 14. En los experimentos se controlaron diversas variables como: velocidad de agitación, relación molar metanol-aceite, cantidad de catalizador, orden de adición de los reactivos, calidad de las materias primas y temperatura.

La agitación magnética fue de 900 a 1000 rpm dependiendo del volumen de reacción. Para volúmenes menores a 110 mL no era posible mantener la agitación magnética a 1000 rpm debido a que la energía sobre el líquido era tal que éste tenía contacto con la parte superior del reactor y esto

ocasionó pérdida del material, por lo que para estos volúmenes se utilizó una velocidad de agitación de 900 rpm.

Los aceites utilizados fueron cártamo y canola, la relación molar metanol-aceite en los experimentos fue de (6:1), (9:1), y (12:1) para ambos aceites (esto de acuerdo a las relaciones utilizadas para CaO consultadas en bibliografía ver Tabla 14); la carga de catalizador fue de 3.4% para el cártamo (esto debido a que se realizó un promedio de la carga de catalizador consultada en bibliografía para tener una carga inicial de catalizador para las primeras reacciones a realizar), 6% y 8% para canola (una vez realizadas las primeras reacciones se optó por una carga mayor de catalizador esto en base al desempeño del catalizador y se fijaron los valores de acuerdo a Liu et al., 2008), en base al peso de la mezcla de reacción metanol-aceite (% w catalizador/w metanol-aceite), la temperatura se mantuvo a  $55\pm 2^{\circ}\text{C}$  con el fin de evitar la evaporación del metanol (en especial en la columna de contacto líquido-líquido) y debido a que el equipo de calentamiento tiene ese margen para el control de temperatura, el tiempo de reacción fue de 5 h para ambos aceites ya que se alcanza el equilibrio de la reacción en este valor del tiempo.



Figura 14. Reactor de vidrio de tanque agitado de 250 mL.

La forma de adición de los reactivos se llevó a cabo mezclando al inicio metanol/catalizador o aceite/catalizador, estos se agitaron y calentaron a la temperatura de reacción, de forma paralela el reactivo a adicionar se calentó a la temperatura de reacción, cuando se alcanzó la temperatura de reacción en ellas y una agitación superior a 15 min, se mezclaron dando por iniciada la reacción (la

reacción no se lleva a cabo hasta que los tres reactivos se encuentran presentes, metanol, aceite y catalizador). La adición para estudiar la dosificación de un reactivo se llevó a cabo de la misma manera solo que no se introdujo el total del tercer reactivo si no se dosificó en un flujo de 1 mL/min; el esquema del orden de adición se muestra en la figura 15.

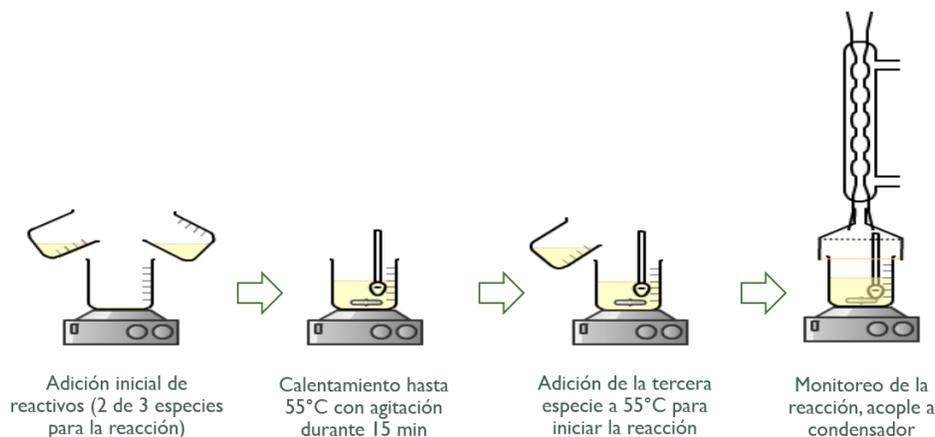


Figura 15. Diagrama de la adición de los reactivos.

La reacción utilizando aceite de cártamo se realizó con 11 diferentes experimentos, los cuales se muestran en la Tabla 15, al igual que los experimentos realizados con aceite de canola en la Tabla 16.

Tabla 15. Experimentos con aceite de cártamo. La temperatura para todos los casos se mantuvo en  $55 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Aceite de Cártamo						
Código	Relación molar (Aceite:Metanol)	Pureza del Metanol	Orden de adición al inicio	Flujo de adición (ml/min)	Catalizador	Carga de Catalizador (w/w)%
A	(1:6)	HPLC $\geq 99.9$	Metanol/Catalizador	-	Cal Viva	3.4%
B	(1:6)	HPLC $\geq 99.9$	Aceite/Catalizador	-	Cal Viva	3.4%
C	(1:6)	HPLC $\geq 99.9$	Aceite/Catalizador	-	CaO	3.4%
D	(1:6)	HPLC $\geq 99.9$	Metanol/Catalizador	1	Cal Viva	3.4%
E	(1:6)	HPLC $\geq 99.9$	Aceite/Catalizador	1	Cal Viva	3.4%
F	(1:9)	HPLC $\geq 99.9$	Metanol/Catalizador	-	Cal Viva	3.4%
G	(1:12)	HPLC $\geq 99.9$	Metanol/Catalizador	-	Cal Viva	3.4%
H	(1:12)	HPLC $\geq 99.9$	Aceite/Catalizador	-	CaO	3.4%
I	(1:9)	HPLC $\geq 99.9$	Aceite/Catalizador	-	CaO	3.4%

Tabla 16. Tabla de experimentos con aceite de canola.

Código	Relación molar	Orden de adición	Carga de catalizador (w/w)%	Temperatura (°C)
	(Aceite:Metanol)			
1	(1:6)	Metanol/Catalizador	6%	55±2
2	(1:9)	Metanol/Catalizador	5.5%	55±2
3	(1:6)	Metanol/Catalizador	8%	55±2
4	(1:9)	Metanol/Catalizador	8%	55±2
5	(1:12)	Metanol/Catalizador	8%	55±2
6	(1:6)	Aceite/Catalizador	6%	55±2
7	(1:9)	Aceite/Catalizador	8%	55±2
8	(1:6)	Aceite/Catalizador	8%	55±2
9	(1:12)	Metanol/Catalizador	6%	55±2
10	(1:6)	Metanol/Catalizador	3%	55±2
11	(1:6)	Metanol/Catalizador	2%	55±2
12	(1:6)	Metanol/Catalizador	8%	40±2

Una vez transcurrida las 5 h de reacción (equilibrio de la reacción), el catalizador fue separado de los productos (glicerol y ésteres metílicos de ácidos grasos), por centrifugación. El metanol residual fue evaporado en un rotavapor (R-215 Buchi Switzerland) bajo presión de vacío.

#### 2.1.5 Procedimiento de la reacción en el reactor de columna de contacto líquido-líquido

##### Parámetros de diseño de la columna de contacto líquido-líquido

Cuerpo del reactor: se utilizó una columna transparente de borosilicato de la marca QVF, esto debido a que es necesario realizar un estudio hidrodinámico del reactor por lo que un material transparente es ideal; el borosilicato permite trabajar con temperaturas de -80 °C hasta 200 °C y su superficie es lisa.

Cuerpo del tanque de almacenamiento, tuberías, válvulas y accesorios: se eligió acero inoxidable 304 como material de fabricación y 304 L para la soldadura de acabado sanitario, esto debido a su resistencia y versatilidad de uso para sistemas de reacción.

Instrumentación: 2 manómetros, uno antes y otro después de la columna para monitorear la caída de presión, un termopar de tipo K con sensado a la entrada de la columna para 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 el anexo A.2.1. se muestra un esquema de la columna de contacto líquido-líquido.

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en una columna de contacto líquido-líquido adaptada como reactor, la capacidad volumétrica de la columna de vidrio es 2.2 L, y la capacidad del tanque reservorio es de 5 L acoplado a un serpentín con servicio de agua de enfriamiento. En los experimentos se controlaron diversas variables como: velocidad de flujo (4.3 L/min), relación molar metanol-aceite, cantidad de catalizador, orden de adición de los reactivos, calidad de las materias primas y temperatura de  $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El aceite utilizado fue canola, la relación molar metanol-aceite en los experimentos fue de (6:1), (9:1), y (12:1), la carga de catalizador fue de 6% y 8% en base al peso de la mezcla de reacción metanol-aceite (% w catalizador/w metanol-aceite), % w/w, el tiempo de reacción fue de 5 h.

La forma de adición de los reactivos se llevó a cabo introduciendo a la columna el aceite de canola, y se puso a recircular a través de la columna calentando el aceite hasta la temperatura de reacción de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de forma paralela se realizó la mezcla de metanol – cal viva para la formación de la especie metóxido, esta se mantuvo en agitación y calentamiento a la temperatura de reacción, cuando se alcanzó la temperatura de reacción para ambas se introduce la mezcla metanol – cal viva en la columna de contacto dando por iniciada la reacción.

La reacción utilizando aceite de canola en la columna se realizó con 6 diferentes experimentos los cuales se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Tabla de experimentos con aceite de canola en la columna de contacto líquido-líquido, La temperatura para todos los casos se mantuvo en  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Código	Relación molar	Diámetro de orificio a la entrada	Carga de catalizador (w/w)%
	(Aceite:Metanol)		
1	(1:9)	5 mm	6%
2	(1:9)	5 mm	8%
3	(1:9)	4 mm	8%
4	(1:6)	4 mm	8%
5	(1:6)	4 mm	6%
6	(1:12)	4 mm	6%

Una vez transcurridas las 5 h de reacción, el catalizador fue separado de los productos (glicerol y ésteres metílicos de ácidos grasos), por centrifugación. El metanol residual fue evaporado en un rotavapor (R-215 Buchi Switzerland), bajo presión de vacío.

#### 2.1.6. Caracterización del biodiesel

##### Ésteres Metílicos (FAME's)

Las muestras de ésteres metílicos de ácidos grasos se tomaron en los siguientes intervalos de tiempo: 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h y 5 h. Estas muestras fueron analizadas utilizando un cromatógrafo de gases de acuerdo a la norma UNE-EN-14103 en un equipo Varian CP-3800 con detector de ionización de flama (FID "Flame ionization detector"), usando una columna capilar HP-INNOWAX (longitud 30 m x diámetro 0.320 mm y espesor de la capa 0.25  $\mu\text{m}$ ). Heptadecanoato de Metilo fue utilizado como estándar cromatográfico, y se utilizó Helio grado cromatográfico como gas de arrastre.

Tabla 18. Parámetros de análisis del cromatografo EN-14103.

Parámetro	Condición
Inyector	Split/Splitless
Split ratio	100
Presión	10 psi
Temperatura del inyector	360 °C
Programación del horno	210 °C for 20 min
Temperatura del detector	250 °C

### 2.1.7. Cuantificación de Glicerol y Mono-Di-Triglicéridos

Las muestras de reacción se tomaron en los siguientes intervalos de tiempo: 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h y 5 h. Estas muestras fueron analizadas utilizando un cromatógrafo de gases de acuerdo a la norma UNE-EN-14105 en un equipo Varian CP-3800 con detector de ionización de flama (FID “Flame ionization detector”), usando una columna capilar DB-5HT (longitud 15 m x diámetro 0.320 m y espesor de la capa 0.10  $\mu\text{m}$ ). Se utilizaron 4 disoluciones de calibración y patrones internos descritos en el apartado 5.1. Materias primas (Materiales para GC), de acuerdo a la norma.

Tabla 19. Parámetros de análisis del cromatógrafo EN-14105.

Parámetro	Condición
Inyector	Split/Splitless
Split ratio	100
Presión (hidrógeno)	80 Kpa
Temperatura del inyector	370 °C
	370 °C for 5 min
Programación del horno	15 °C/min to 180°C
	7 °C/min to 230 °C
	10 °C/min to 370 °C
Temperatura del detector	380 °C

#### 2.1.8. Cuantificación de Calcio y Magnesio debido a lixiviación

La concentración de Calcio y Magnesio se determinó utilizando un equipo Varian 720-ES Series ICP Optica Emission Spectrometer.

#### 2.1.9. Imágenes por adquisición óptica

La imagen digital de las gotas de metanol en aceite se obtuvo utilizando un microscopio Motic BA400 con lentes WFPL 100X / 22 mm. La cámara digital es un Moticom 2300 3.0 Megapíxeles. El análisis de las gotas se llevó a cabo utilizando el Software Motic Images Plus 2.0.

## 2.2. Materias Primas

### Aceite

Aceite de cártamo grado alimenticio altamente mono insaturado (Oléico, Coral Internacional S.A. de C.V., México), el cual consiste en ácido palmítico 5%, ácido esteárico 1.9%, ácido oleico 76%, ácido linoleico 15.7%, ácido linoleico 0.1% y otros ácidos grasos 1.3% fue adquirido de una tienda local. Este aceite fue caracterizado anteriormente de acuerdo al método de la Norma de la calidad de la Unión Europea (EN-14214), para determinación de la viscosidad, valor ácido y contenido de agua en el aceite de cártamo (Muciño et al., 2014). Estos parámetros se reportan en la Tabla 20.

Tabla 20. Propiedades del aceite de cártamo “Oléico” de acuerdo a la norma EN-14214 (Muciño et al., 2014).

Propiedad	Valor
Valor ácido (mg KOH/g)	0.12
Contenido de agua (wt%)	0.05
Viscosidad a 40°C (cSt)	39.05

La composición del Aceite de canola grado alimenticio se resume en la siguiente tabla.

Tabla 21. Composición del aceite de canola:

Ácido Graso	Porcentaje en peso (w/w), %
Butyric acid (C4:0)	0.00
Hexanoic acid (C6:0)	0.00
Caprylic acid (C8:0)	0.00
Capric acid (C10:0)	0.00
Lauric acid (C12:0)	0.00
Tridecylic acid (C13:0)	0.00

Myristic acid (C14:0)	0.00
Pentadecanoic acid (C15:0)	0.00
Palmitic acid (C16:0)	4.89
Palmitoleic acid (C16:1)	0.19
Margaric acid (C17:0)	0.00
Stearic acid (C18:0)	1.90
Oleic acid (C18:1)	63.44
Elaidic (Oleic trans isomer), acid (C18:1)	0.11
Linoleic acid (C18:2)	19.12
Linoleic isomer acid (C18:2 CT)	0.20
Linoleic isomer acid (C18:2 TC)	0.19
Alpha-Linolenic acid (C18:3 CCC)	6.51
Linolenic isomer acid (C18:3 CCT)	0.06
Linolenic isomer acid (C18:3 TCT)	0.55
Gamma-Linolenic acid (C18:3 CCC)	0.79
Linolenic isomer acid (C18:3 CTC)	0.83
Stearidonic acid (C18:4)	0.00
Arachidic acid (C20:0)	0.00
Eicosenoic (Gadoleico), acid(C20:1)	1.16
Arachidonic acid(C20:4)	0.00
Behenic acid (C22:0)	0.00
Gadolenic acid (C22:2)	0.00
Docosahexaenoic acid (C22:6)	0.00
Lignoceric acid (C24:0)	0.00
Ervonic acid(C24:1)	0.00

Con el perfil de ácidos grasos anterior se calcularon los pesos moleculares promedio mostrados en la tabla 22.

Tabla 22. Pesos moleculares promedio de las especies de la reacción de transesterificación utilizando aceite de canola. Fuente Propia.

Especie	Peso molecular promedio (g/mol)
Ácidos Grasos	280.62
Triglicéridos	879.91
Diglicéridos	617.30
Monoglicéridos	354.70
Glicerol	92.09
Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos	294.65

#### Metanol

Metanol anhidro pureza de 99.96% suministrado por J.T. Baker y Metanol grado reactivo 99.9% suministrado por Fermont Co.

#### Reactivos para análisis GC

Heptano (HPLC), fue suministrado por Fermont Co. Heptadecanoato de metilo (Standard analítico), fue suministrado por Flukar analytical Co. Estándar de referencia para cromatografía de gases de ésteres metílicos fue adquirido en Supelco. Heptadecanoato de metilo (puriss, p.a., estándar para GC  $\geq 99.7\%$ ), fue comprado en Sigma Aldrich y fue usado para la cuantificación de los ésteres metílicos de acuerdo a la norma EN-14103. Helio extra puro, nitrógeno cromatográfico, aire comprimido extra seco e hidrógeno cromatográfico suministrados por INFRA.

Para la determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos se adquirió el kit 44918-U de Sigma Aldrich que contiene: solución estándar 1, solución estándar 2, solución estándar 3, solución estándar 4, solución estándar 5, Butanetriol (Estándar interno 1), Tricaprin (Estándar interno 2), y el agente para derivatizar N-metil-N-trimetilsililtrifluoracetamida (MSTFA).

Reactivos para análisis de Absorción Atómica.

Estándar para absorción atómica de Calcio (1000 ppm), y Magnesio (1000 ppm), suministrado por Spectro Pure. Agua desionizada suministrada por Hycel reactivos químicos. Ácido Nítrico al 70% suministrado por Fermont Co.

Reactivos para análisis de basicidad y fuerza básica.

Indicadores de azul de bromotimol, fenolftaleína y 2,4- dinitroanilina suministrados por Hycel de México S.A. de C.V., y benceno pureza de 99.0% suministrado por Reasol.

## Capítulo 3

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 Caracterización de la cal viva

##### 3.1.1. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

Debido a que el componente principal de la Cal Viva es el óxido de calcio, este reacciona con la humedad y  $\text{CO}_2$  del aire para formar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{CaCO}_3$ . Por lo tanto la Cal Viva comprada contiene estas dos últimas especies que son poco reactivas para la transesterificación y es imperante transformarlas a  $\text{CaO}$  que es la fase activa. Para ello se emplea la calcinación. Con el fin de establecer la temperatura de calcinación adecuada, la cal viva se analizó mediante DSC (Calorimetría diferencial de barrido en sus siglas en inglés “Differential Scanning Calorimetry”), / TGA (Análisis termogravimétrico en sus cifras en inglés “Thermogravimetric Analysis”). Mediante esta técnica se establecen los cambios de peso en la muestra por efecto de la temperatura en una atmósfera controlada. Los resultados obtenidos por ambos métodos cuando se analizó la Cal Viva se muestran en la Figura 16.

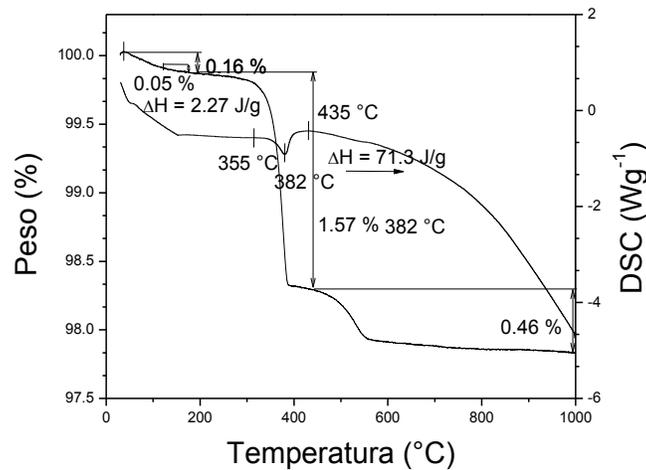
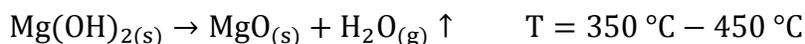
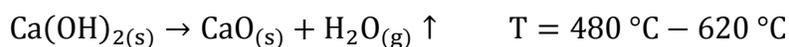


Figura 16. Resultados del análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido realizado a la cal viva.

Tres etapas características se pueden distinguir en la curva de TGA/DSC resultante (figura 16). La primera de ellas, alrededor de 120 °C – 180 °C, se puede atribuir a la pérdida de agua fisisorbida sobre la superficie de la muestra, esto debido a que es un proceso exotérmico pero de baja intensidad. En general las entalpías de la fisisorción son del orden de aproximadamente 20-40 kJ/mol, y son debidas a las fuerzas de van der Waals, estas son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida (Cruz, 2014). La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ), que se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra, la entalpía de adsorción para el caso del agua es de  $\Delta H^{\circ}_{ads} = 40.65 \text{ J/mol} = 2.257 \text{ J/g}$  (Sears, Zemansky et al., 1982), lo que corresponde con la etapa 1 del termograma.

La segunda etapa, de 350 °C a 550 °C, corresponde a la mayor pérdida de peso durante la calcinación, y se atribuye a la transformación química de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{Mg(OH)}_2$  de acuerdo a las siguientes reacciones (Mária Földvári, 2011),



En ambos casos se genera vapor de agua que se desorbe del catalizador y de esta forma se presenta el óxido activo. Estas reacciones se confirmaron mediante la identificación de los óxidos por DRX.

El nombre común del mineral formado por  $\text{Ca(OH)}_2$  es portlancita y el de  $\text{Mg(OH)}_2$  es brucita, los termogramas de ambos en comparación con el generado de Cal Viva se muestran en la Figura 17.

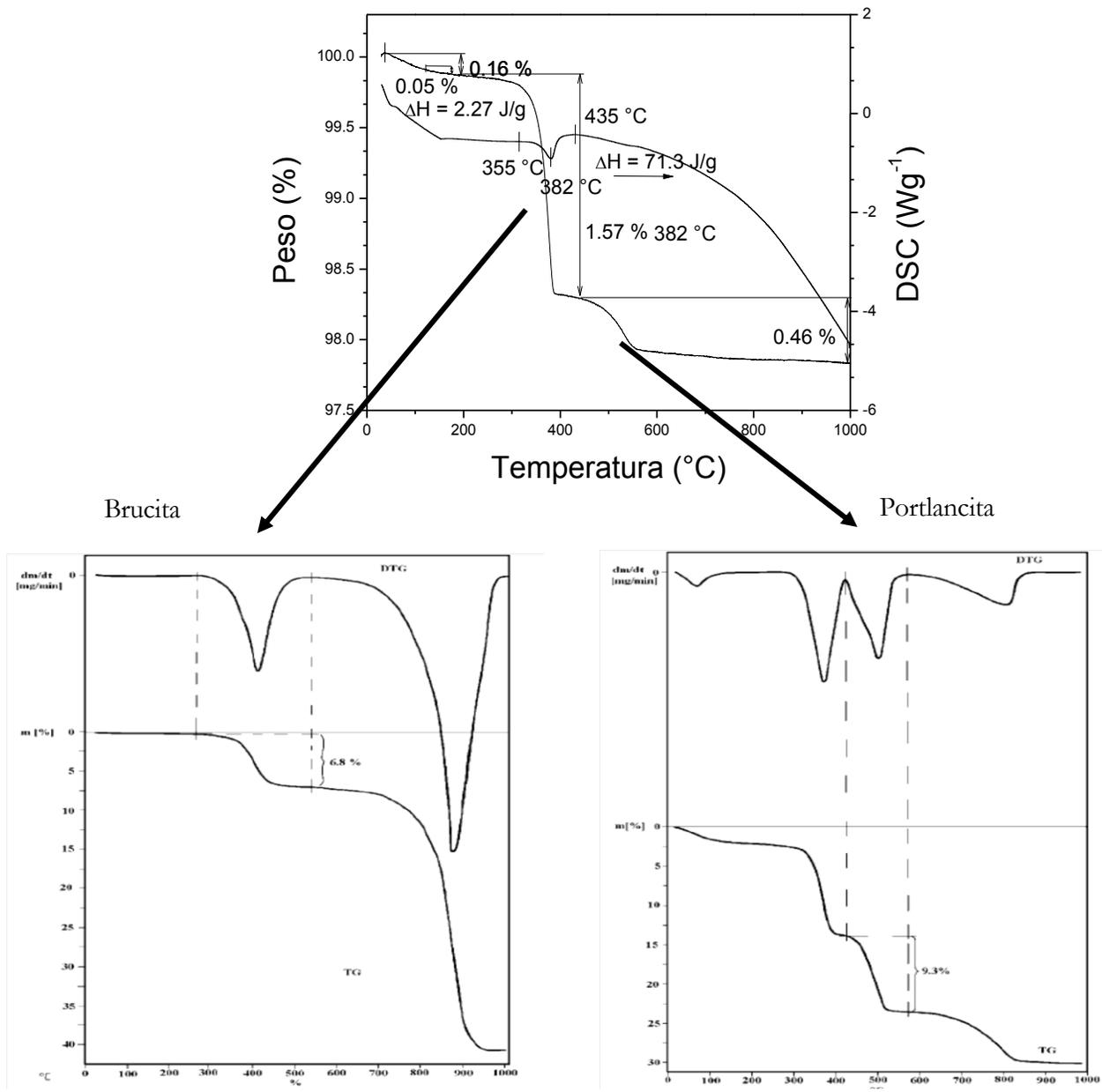
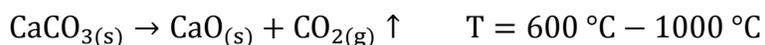


Figura 17. Comparación de Cal Viva, Portlancita y Brucita por TGA/DSC. (Mária Földvári, 2011)

Y por último, en una tercera etapa a partir de 550 °C a 900 °C, se observa una pérdida de peso ligeramente significativa, la cual está asociada con la desorción de CO<sub>2</sub> de acuerdo a la siguiente reacción (Mária Földvári, 2011),



La pérdida de masa global desde 0 °C a 900 °C es del 2%; más allá de esta temperatura la pérdida de masa no es significativa. Por esta razón, en este trabajo se eligió la temperatura de 900 °C como la temperatura de calcinación. De acuerdo a la literatura las temperaturas altas reducen la superficie y aumentan el diámetro de poro, que en consecuencia resulta en una mayor basicidad; también se menciona que la temperatura de 900 °C es la óptima para la reactividad de la Cal Viva debido a que maximiza las microestructuras internas de la Cal (Moropoulou A. et al., 2000). La Tabla 23 resume todo el proceso de calcinación.

Tabla 23. Pérdida de Peso de la cal viva por efecto de la temperatura.

Intervalo de temperatura	Compuesto
120°C – 380°C	Agua adsorbida y libre
350°C – 550°C	Ca(OH) <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub>
550°C – 900°C	CaCO <sub>3</sub>

Los resultados concuerdan con los estudios realizados por Radoslav D. Micic y sus colaboradores al estudiar el efecto de la temperatura de calcinación en el CaO para la reacción de transesterificación con aceite de girasol, estas tres etapas de calcinación fueron identificadas en su estudio al igual por TGA (Micic R. D. et al., 2015).

### 3.1.2. Difracción de Rayos X

La Cal Viva es un compuesto formado principalmente por CaO y su composición varía en función de la región donde haya sido extraída. Dicha composición varía cualitativa y cuantitativamente. Para encontrar la composición cualitativa de la Cal Viva se realizó un análisis por difracción de rayos X (XRD en sus siglas en inglés “X-Ray Powder Diffraction), esta es una técnica analítica utilizada principalmente para la identificación de fase de un material cristalino y puede proporcionar información sobre las dimensiones de su celda unitaria. El material analizado se tritura finamente, se homogeneiza y se determina su composición global promedio.

Se analizó una muestra de Cal Viva sin ningún tratamiento desde su compra, otra muestra de Cal Viva calcinada a 900 °C (de acuerdo a las condiciones previamente descritas por el análisis de TGA/DSC), y una muestra de CaO grado reactivo 99.9% de pureza. Los difractogramas se muestran a continuación en la Figura 18.

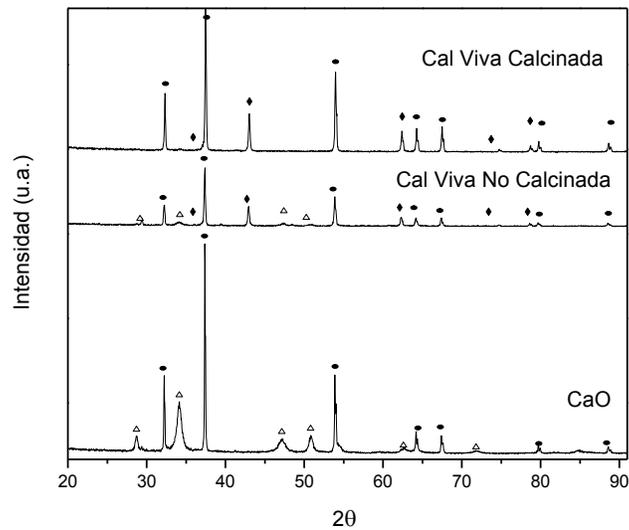


Figura 18. Difractogramas de Cal Viva, Cal Viva Calcinada y CaO grado reactivo (DRX).

(● CaO, Δ Ca(OH)<sub>2</sub>, ◆ MgO)

A diferencia del CaO de grado reactivo, la cal viva presenta señales de difracción que se pueden atribuir no sólo a CaO y Ca(OH)<sub>2</sub>, sino también a MgO. Estructuralmente, esta es una diferencia de suma importancia ya que MgO también es reactivo en la reacción de transesterificación (Leclercq et al., 2006). A partir del análisis TGA, también se espera la presencia de CaCO<sub>3</sub>, sin embargo, este compuesto no se pudo observar por XRD muy probablemente debido a su baja concentración tal como se aprecia de igual manera por TGA.

La cal viva calcinada también se analizó por difracción de rayos X (XRD). En este caso no se detectaron ni Ca(OH)<sub>2</sub> ni CaCO<sub>3</sub>. Esto sugiere que el proceso de calcinación es efectivo en la eliminación de estos compuestos y los convierte en CaO y MgO.

### 3.1.3 Fisisorción de nitrógeno

Para conocer las propiedades texturales de la Cal Viva se realizó un análisis de fisisorción de nitrógeno, esta técnica permite determinar el área superficial y distribución de tamaño de poro en los catalizadores a partir de la fisisorción que se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido y es desgasificado. De esta relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se pueden recolectar los datos para construir una isoterma de adsorción. Estas isotermas nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, lo que permite calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro, su distribución, etc.

Miladinovic y colaboradores realizaron la comparación del efecto de calcinar la cal viva sobre sus propiedades texturales utilizando fisisorción de nitrógeno, en su trabajo se puede observar que calcinar la muestra incrementa su área superficial (m<sup>2</sup>/g) así como el volumen total adsorbido por el N<sub>2</sub> (mm<sup>3</sup>/g), de acuerdo a sus resultados es suma importancia conocer las propiedades del material calcinado (Miladinovic et al., 2014). Mediante esta técnica se determinaron las propiedades texturales de la cal viva calcinada a 900 °C para este trabajo. Los resultados se muestran en la figura 19.

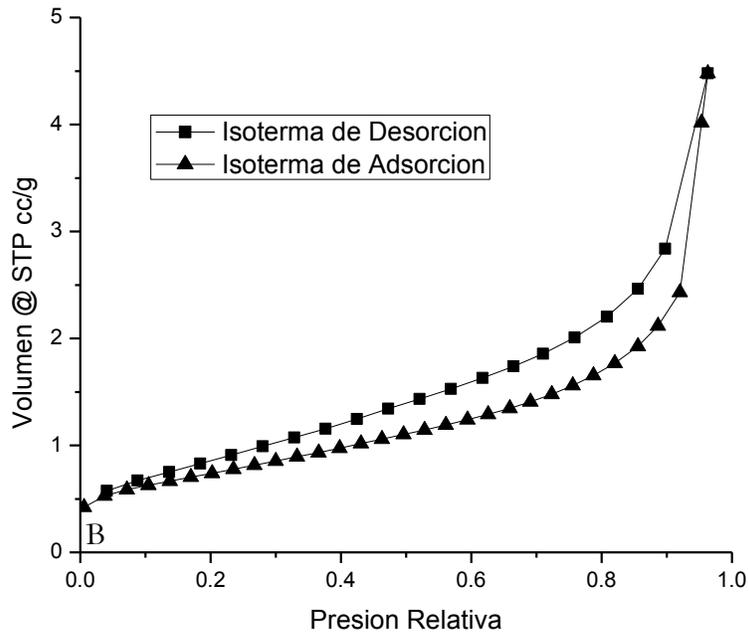


Figura 19. Fisisorción de nitrógeno de la Cal Viva.

En la figura anterior para la fisisorción de nitrógeno de la Cal Viva calcinada se puede apreciar un comportamiento de la isoterma de adsorción del tipo II (Ver figura 20 “Tipos de isothermas de adsorción y ciclos de histéresis”), el cual corresponde a un sólido con macro poros o no poroso. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa. Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más. La etapa de transición entre la monocapa y la formación de la segunda capa se conoce típicamente como zona o rodilla “B” y corresponde a la presión de saturación de una mono capa. (Charles G. Hill Jr, 1977). La histéresis que se forma entre las curvas de adsorción y desorción se debe a la condensación irregular en los capilares de la Cal Viva, durante el proceso de adsorción el capilar se llena por completo correspondiente el tamaño del interior de los poros, al reducirse la presión se obtiene un valor correspondiente al tamaño del cuello de los poros por lo que se vacían por completo, la diferencia de ambas presiones (presión de llenado y de vaciado), es lo que genera el ciclo de histéresis; lo que solo es posible en mesoporos cuando el gas utilizado es nitrógeno (caso de este análisis), siendo este el caso, el tipo de histéresis es del tipo H3 (Ver figura 20 “Tipos de isothermas de adsorción y ciclos de histéresis”), el cual se

caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativa alta cercanas a la presión de saturación; esto concuerda con el estudio realizado por A. Arizzi y colaboradores en el estudio de las propiedades cal calcítica y dolomítica (tipos de cal con diferente composición de CaO y MgO) en donde concluye un tipo II de adsorción y tipo H3 del ciclo de histéresis para ambos tipos de cal. (A. Arizzi et al., 2012)

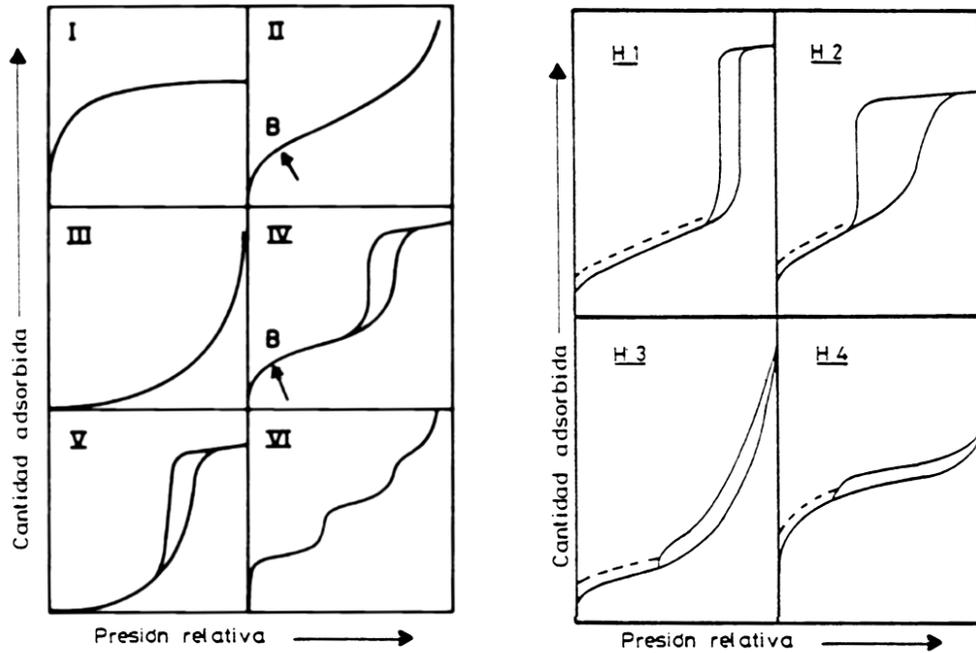


Figura 20. Tipos de isothermas de adsorción (Izquierda), y ciclos de histéresis (Derecha).

(IUPAC, 1985),

Los resultados de las propiedades texturales se obtuvieron al desarrollar el modelo de Brunauer, Emmett and Teller (Multipunto-BET), el cual presentó el mejor ajuste lineal con un coeficiente de correlación  $r = 0.8486$ , este método es ampliamente utilizado para modelar el comportamiento de la fisisorción de nitrógeno; las propiedades se muestran a continuación (Tabla 24).

Tabla 24. Resultados propiedades texturales de la Cal Viva calcinada por fisisorción de nitrógeno.

BET	Valor
Área superficial	1.313 m <sup>2</sup> /g
Volumen total de los poros para poros de radio < 13.9 Å	1.383E-3 m <sup>3</sup>
Peso de la muestra	0.6376 g
Radio de poro promedio	21.08 Å

El radio de poro promedio de 21.08 Å, corresponde a mesoporos de acuerdo a la clasificación de poros de la IUPAC (Norma ISO 15901-2):

**Microporos**, Anchura de poro media < 20 Å (2 nm)

**Mesoporos**, Anchura de poro media 20-500 Å (2-50 nm)

**Macroporos**, Anchura de poro media > 500 Å (50 nm)

Para un catalizador sólido para transesterificación es ideal la anchura de poro sea de 2-50 nm (Jacobson et al., 2008), debido a que una molécula de triglicérido tiene un diámetro alrededor de 2 nm (Fernandez et al., 2007) a 5.8 nm (Alhassan et al., 2013), lo que le favorece a la capacidad de interactuar con los sitios activos.

Tanto por el gráfico de fisisorción de nitrógeno como por las propiedades calculadas a partir del método de Brunauer, Emmett y Teller, se obtiene que el tamaño de poro para la Cal Viva se encuentra en el orden de los mesoporos (2-50 nm).

#### 3.1.4. Espectroscopía de Absorción atómica (AA).

Para determinar la composición cuantitativa de la cal viva se realizó un análisis por espectroscopia de absorción atómica. Esta técnica permite determinar la concentración de un elemento y de esta forma determinar la variedad de elementos de los que está compuesto la muestra. En esta técnica, la muestra en una matriz líquida que se atomiza utilizando un nebulizador, una vez nebulizada la muestra pasa a través de la ranura de un quemador con lo que la muestra es desolvatada, la muestra es entonces irradiada por una longitud de onda específica emitida por una lámpara de cátodo hueco (Hollow

Cathode Lamp o HCL), construida con el mismo analito a determinar o una Lámpara de Descarga sin Electrodo (Electrodeless Discharge Lamp o EDL), con el fin de excitar preferentemente los átomos del analito a determinar; la cantidad de radiación electromagnética es determinada y se construye una curva de calibración de absorbancia en función de la concentración de muestra. Este fenómeno es lineal a concentraciones bajas del analito, se conoce como ley de Beer-Lamber, aunque normalmente las curvas de calibración no cumplen la ley de Beer-Lambert en su estricto rigor; es posible por otro modelo no lineal lograr la correspondencia de absorción con concentración; aunque a concentraciones altas la muestra ya no presenta una absorción asociada a su concentración por lo que usualmente se recurre a diluciones de la solución madre.

La cal viva calcinada (formación de óxidos), fue analizada por espectroscopia de absorción atómica utilizando las lámparas de cátodo hueco para Ca y Mg, debido a que de acuerdo a la bibliografía consultada son los principales constituyentes de la Cal Viva. Los valores determinados por absorción atómica se muestran en la tabla 25.

Tabla 25. Composición elemental de la Cal Viva por espectrometría de absorción atómica.

Especie	Porcentaje
Calcio	65.89%
Magnesio	1.81%
Óxido de Calcio	92.2%
Óxido de Magnesio	3%
Otros	4.8%

Por su composición el tipo de cal viva que se tiene es “Cal Viva alta en calcio”. La asociación nacional de cal en Estados Unidos de Norteamérica, define a la Cal alta en calcio como aquella derivada de la piedra caliza que contiene de 0 a 5% de Carbonato de Magnesio, por la cantidad de magnesio en el caso donde todo se presentara de la forma de Carbonato de Magnesio el porcentaje de esta sería del 5% como máximo, debido a esto es posible clasificarlo dentro de esta categoría (National Lime Association).

### 3.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

Se prosiguió a realizarle a la cal viva un análisis por microscopía electrónica de barrido utilizando la espectroscopia de energía dispersa con el fin de conocer de que otros elementos (Tabla 26, 4.8% de otros), en menor proporción está compuesta la cal viva. El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), es un microscopio que utiliza un haz de electrones para formar una imagen de la superficie de un material. El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer), que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis, semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Los resultados de SEM-EDS de una muestra de Cal Viva Calcinada se muestran a continuación:

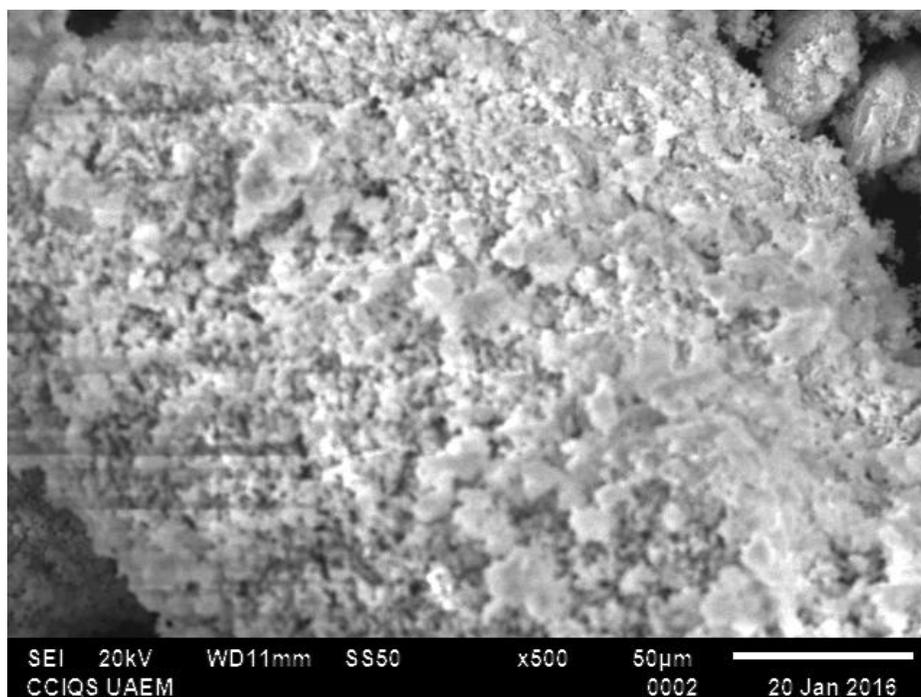


Figura 21. Morfología de la Cal Viva por SEM, Voltaje de los electrones= 20kV, Amplificación de la imagen= x500.

La morfología de la Cal Viva corresponde a la de los polvos, no presenta otra propiedad morfológica visible.

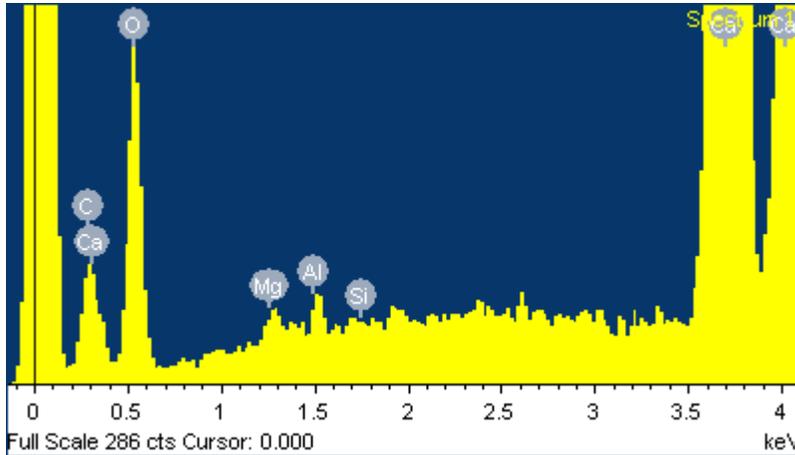


Figura 22. Espectro de la Cal Viva por SEM-EDS, utilizando como estándares  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y Wollastonita (Ca).

Tabla 26. Composición semi-cuantitativa de la superficie de la Cal Viva.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	1.93	4.21
O	31.93	52.33
Mg	0.25	0.27
Al	0.20	0.19
Si	0.04	0.04
Ca	65.66	42.96
Total	100.00	

De la figura 22 se puede apreciar la presencia de Al y Si en menor proporción a la de Mg y Ca, lo que concuerda con el análisis por espectroscopia de absorción atómica, así como los porcentajes de Mg y Ca que son similares con la limitante que este es un método semi-cuantitativo y depende de la sección seleccionada y de la superficie del catalizador; no se evidencia que los óxidos de Al y Si presenten actividad catalítica para la transesterificación por lo que no son representativos para el sistema de estudio.

### 3.1.6. Basicidad y fuerza básica

Con el fin de determinar la basicidad y fuerza básica de la Cal Viva, ésta se sometió a un ensayo utilizando indicadores Hammet y titulación de ácido benzoico como se describe en la sección 5.4. Los valores obtenidos para la Cal Viva en comparación con el CaO (Tanabe et al., 1963), se muestran en la tabla 27.

Tabla 27. Basicidad y fuerza básica de la Cal Viva y del CaO\* (Tanabe et al., 1963).

	Fuerza Básica ( $H_-$ )	Basicidad (mmol/g)
	Método de Indicador	
Cal Viva	$9.8 \leq H_- \leq 15$	0.228
CaO*	$9.8 \leq H_- \leq 15$	0.073

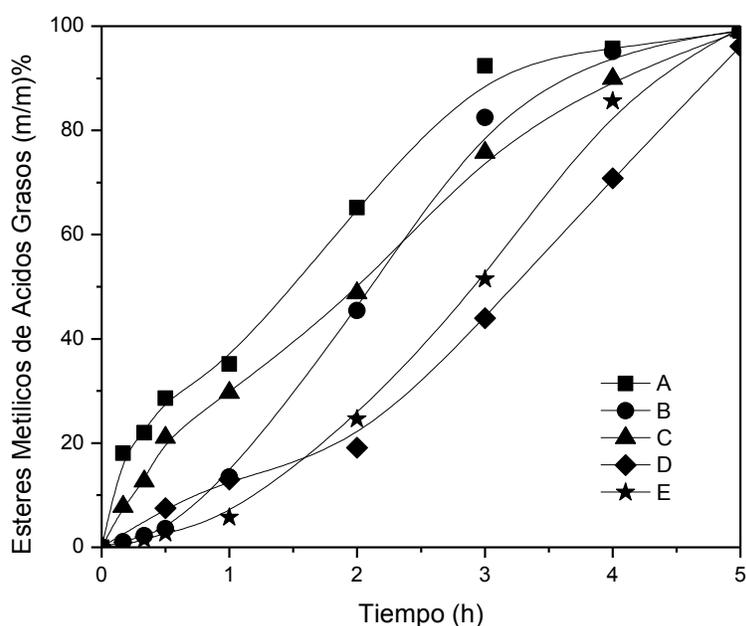
De la Tabla 27 se puede apreciar que la fuerza básica de los sitios activos tanto de la Cal Viva como del CaO se encuentran dentro del orden de  $9.8 \geq H_- \geq 15$ , por lo que en ambos catalizadores presentan sitios básicos fuertes, de acuerdo a Ramos y colaboradores (2008) este tipo de sitios básicos se requieren para la transesterificación de aceites vegetales.

También se observa que la basicidad que está directamente relacionada con el número de sitios básicos es mayor en un orden de magnitud en la Cal Viva calcinada que en el CaO, lo que puede ser atribuido a la presencia de MgO y a que la Cal Viva se encuentra prácticamente libre de  $Ca(OH)_2$ .

### 3.2 Transesterificación del Aceite de Cártamo

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al realizar la transesterificación de aceite de cártamo con cal viva calcinada y CaO grado reactivo, como variables de estudio fueron: el orden de adición de los reactivos, adición dosificada de reactivos y la relación molar de metanol/aceite que fue de 6:1, 9:1 y 12:1.

Los experimentos descritos en la tabla 15 (tabla de experimentos con aceite de cártamo), de la sección 5.4, se realizaron por duplicado. Bajo estas condiciones se obtuvieron los perfiles de ésteres metílicos de ácidos grasos (m/m%) en función del tiempo y se muestran a continuación en las gráficas 1, 2 y 3.



Gráfica 1. Reacciones A, B, C, D y E para la transesterificación de cártamo; efecto de: I), adición en el orden de los reactivos: A (metanol-Cal Viva, Aceite), y B (Aceite-Cal Viva, metanol), II), Tipo de catalizador: A (Cal Viva), and C (CaO grado reactivo), III), adición de los reactivos a un flujo de 1mL/min: D (orden de adición: metanol-Cal Viva, Aceite), y E (orden de adición: aceite-Cal Viva,

metanol), en el perfil de FAMEs en función del tiempo. Relación Metanol-aceite= 6, T= 328 K, rpm=1000. W= 3.4 % w/w.

De la gráfica 1 y de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos A y B, se puede concluir que el orden de adición de los reactivos no afecta el tiempo en el que se alcanza el equilibrio de la reacción (4 h de reacción); sin embargo, la rapidez inicial de reacción de forma visual muestra una fuerte evidencia de dependencia con el orden de adición de los reactivos lo que sugiere que la transesterificación del aceite de cártamo sigue un mecanismo de reacción elemental del tipo Eley-Rideal donde el paso limitante de la reacción es la velocidad de adsorción del metanol sobre los sitios activos del catalizador. Esto es congruente con el tipo de mecanismo de reacción para la transesterificación utilizando CaO como catalizador descrito por Peng-Lim y colaboradores (2011), donde el metóxido de calcio (formado por la reacción entre el metanol al adsorberse sobre el CaO), ataca un grupo carbonilo de las cadenas de ácidos grasos presentes en los triglicéridos lo que conduce a la formación de un intermediario de carbono tetravalente el cual no es estable y se ve obligado a abandonar el intermediario en forma de un éster metílico de ácido graso, dejando a un nuevo intermediario con carga negativa en un oxígeno; finalmente éste ataca a la especie (H $\delta^+$ ), de la especie Ca<sup>+</sup>(OH)<sup>-</sup>, recientemente formada y por diferencia de cargas se forma un especie estable de diglicérido, monoglicérido o glicerol de acuerdo a su caso, este mecanismo se muestra a continuación en la Figura 23 (Peng-Lim et al., 2011).

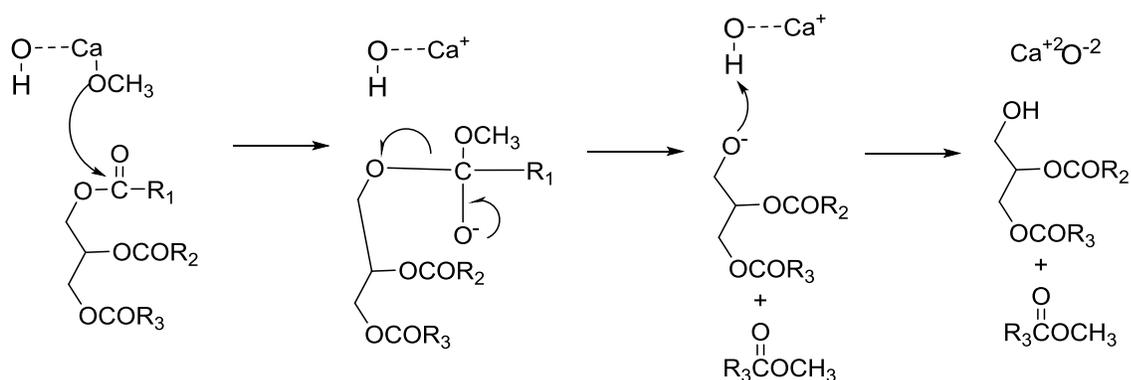
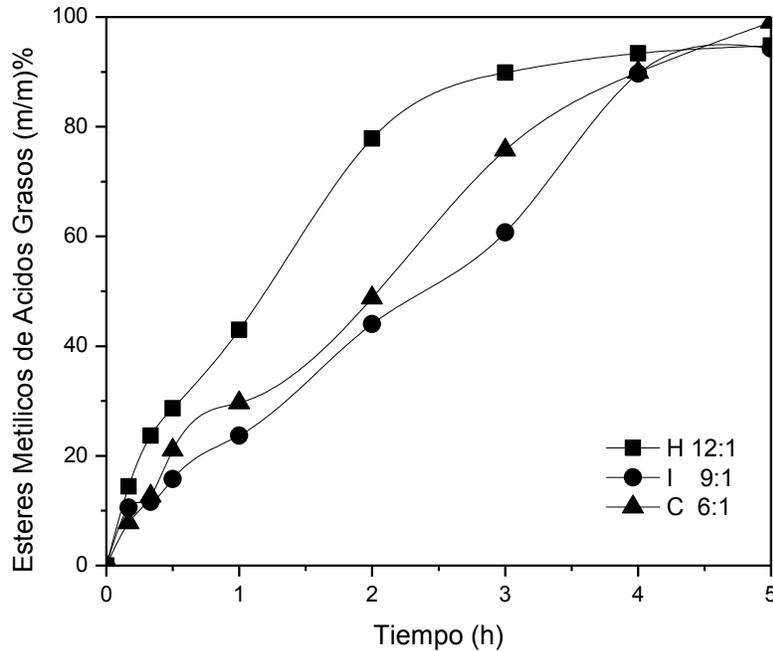


Figura 23. Mecanismo de reacción para la transesterificación con metanol utilizando CaO como catalizador (Peng-Lim et al., 2011).

De igual manera se observa en la gráfica 1 entre los experimentos A (Mezcla inicial: metanol-cal viva), y el C (Mezcla inicial: metanol-CaO), que el perfil de formación de ésteres metílicos de ácidos grasos es mayor para el experimento A, lo que lleva a concluir que la cal viva calcinada es más efectiva que el CaO grado reactivo para llevar a cabo la reacción de transesterificación. Esto se atribuye a la diferencia de basicidad que se determinó mayor para la cal viva que para el CaO (Tabla 27 sobre la basicidad y fuerza básica de la Cal Viva y del CaO), y a la presencia de MgO en la cal viva calcinada.

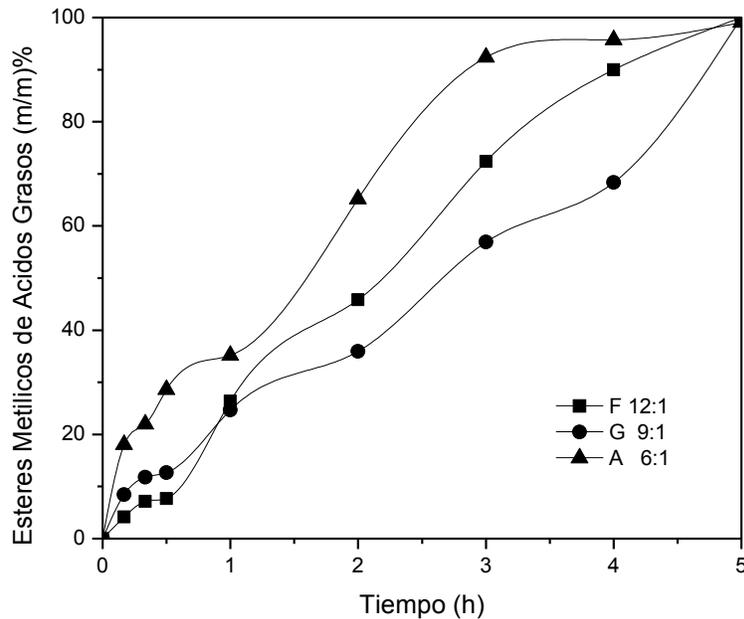
Al observar los experimentos A (sin dosificación de aceite) y el D (con dosificación de aceite de 1mL/min), al igual que los experimentos B (sin dosificación de metanol), y E (con dosificación de metanol de 1mL/min), para ambos casos la dosificación de los reactivos muestra un efecto negativo en la velocidad inicial de reacción y en el tiempo para alcanzar el equilibrio de reacción.

Se estudió el efecto de la relación molar metanol-aceite, los resultados se muestran a continuación:



Gráfica 2. Efecto de la relación molar metanol-aceite de cártamo en el perfil de FAMEs en función del tiempo. C: relación molar metanol-aceite= 6, H: relación molar metanol-aceite= 9; I: relación

molar metanol-aceite= 12. Condiciones de reacción: catalizador=CaO grado reactivo,  $T= 328\text{ K}$ , rpm=1000,  $W_{\text{cat}} = 3.4\% \text{ w/w}$ .



Gráfica 3. Efecto de la relación molar metanol-aceite de cártamo en el perfil de FAMES en función del tiempo. A: relación molar metanol-aceite= 6, G: relación molar metanol-aceite= 9; F: relación molar metanol-aceite= 12. Condiciones de reacción: catalizador=Cal Viva,  $T= 328\text{ K}$ , rpm=1000.  $W = 3.4\% \text{ w/w}$ .

Con los resultados mostrados en las gráficas 2 y 3, se concluyó el efecto de la relación molar metanol-aceite utilizando CaO grado reactivo y cal viva calcinada, respectivamente. Al utilizar CaO se obtiene un avance de reacción mayor de acuerdo a las siguientes relaciones molares metanol/aceite:  $12 > 6 > 9$ . Mientras que para la Cal Viva el orden de la relación molar es:  $6 > 12 > 9$ . De acuerdo con el mecanismo de reacción es fundamental para la reacción que el metanol se encuentre accesible al catalizador para la formación del metóxido, y el aceite debe de estar lo suficientemente próximo al metóxido para que se lleve a cabo la reacción de transesterificación, por lo que cualquier factor que afecte estos pasos tendrá un efecto en la rapidez de producción de FAMES. Tomando esto en cuenta se puede explicar el efecto en la relación de metanol utilizando el modelo de gotas de metanol en aceite presentado en la sección 3.3.4, figura 12. Se puede inferir que la probabilidad de

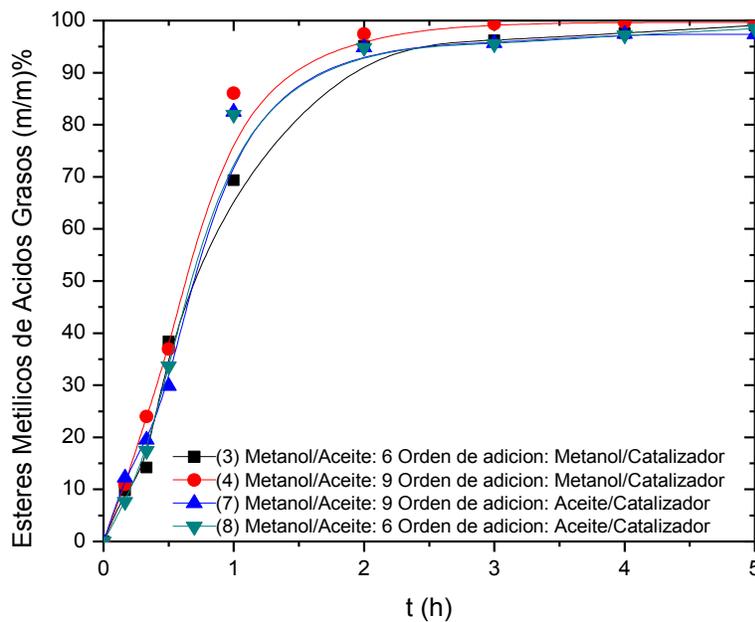
que el metanol encuentre partículas de catalizador para la formación de la especie activa metóxido se incrementará con una mayor concentración, es decir a relaciones molares altas. Esto explica la mayor rapidez de reacción para la relación metanol-aceite de 12:1 cuando se utiliza CaO grado reactivo. Por otro lado la mayor velocidad de reacción con Cal Viva se logra al utilizar una relación molar de 6:1, esta diferencia se atribuye a la alta basicidad que presenta la Cal Viva en relación con el CaO grado reactivo por lo que el CaO requeriría una mayor relación molar-aceite que la cal viva para igualar los sitios activos que formarán a la especie metóxido, aunado a esto una rapidez mayor de reacción implica una rápida formación de ésteres metílicos de ácidos grasos que actúan de manera similar a un co-solvente para la fase oleosa y la fase metanol esto de acuerdo a Miladinovic y colaboradores (2014). Sin embargo, no solo al incrementar la relación metanol-aceite incrementa la probabilidad del metanol de encontrar una partícula de catalizador, sino que de igual manera se incrementa el tamaño de las gotas formadas lo que representa un camino de transferencia de las especies en el metanol más largo, por lo que se tendrá una mayor resistencia a la transferencia de masa para las especies con baja polaridad como los triglicéridos que deberán internarse a través del metanol hasta alcanzar la superficie catalítica más cercana y reaccionar con los metóxidos quimisorbidos en el catalizador, de hecho la primera etapa de la reacción de transesterificación atribuida a la transferencia de masa se debe a la resistencia que presentan los triglicéridos a internarse por la fase de metanol; esto puede explicar el por qué la relación molar 12:1 presenta una rapidez de reacción menor que la relación 6:1 para la cal viva calcinada. Por lo anterior se tienen dos efectos, uno debido a la basicidad del catalizador (número de sitios activos), y a la resistencia a la transferencia de masa que se ven reflejados en la relación molar metanol-aceite, para ambos se debe de tener cierto balance para todas las especies participantes de la reacción, de otro modo el efecto perjudicial de ambos se incrementa y este es el caso de la relación molar 9:1 en ambos catalizadores. Siendo que si algunos de los efectos previamente mencionados se presentan, el otro se puede modificar para recuperar un mejor balance que se refleje en una mayor rapidez de reacción. La validez de este modelo se presenta en el anexo A.1.9 donde se pueden observar por imagen digital las gotas de metanol en la fase de aceite, en este apartado se discutirá con mayor profundidad las implicaciones de este fenómeno.

### 3.3 Transesterificación de Aceite de Canola

#### 3.3.1 Transesterificación de aceite de canola en un reactor de tanque agitado (STR)

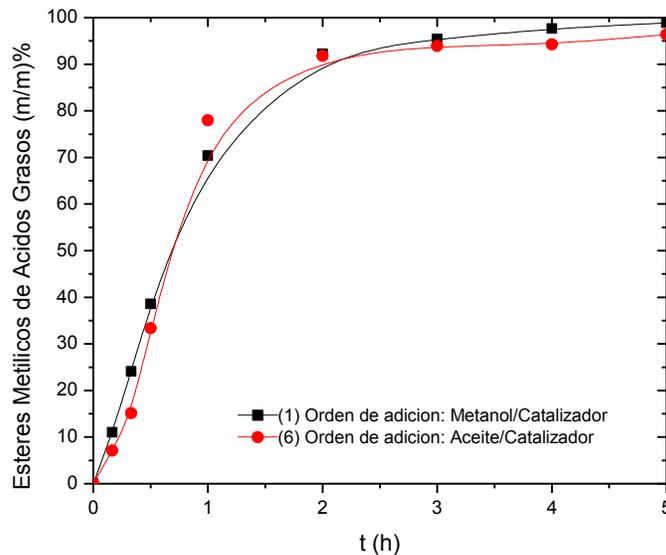
Se estudió la reacción de transesterificación utilizando aceite de canola en un reactor de tanque agitado a escala laboratorio (ver sección 2.1.4). El catalizador empleado fue cal viva calcinada. Las variables de estudio fueron: el orden de adición de los reactivos, la relación de metanol/aceite de: 6, 9 y 12, carga de catalizador de 2%, 3%, 6% y 8% (w/w), y temperatura de la reacción de 40°C y 55°C.

Los experimentos descritos en la tabla 16 (tabla de experimentos con aceite de canola), se realizaron por duplicado y se monitoreó el perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos (m/m%), en función al tiempo, los resultados se muestran a continuación.



Gráfica 4. Efecto en el orden de adición de los reactivos en la reacción de transesterificación utilizando canola. (3), metanol-catalizador mezclado al inicio, relación molar metanol/aceite= 6; (4), metanol-catalizador mezclado al inicio, relación molar metanol/aceite= 9; (7), aceite-catalizador mezclado al inicio, relación molar metanol/aceite= 9; (8), aceite-catalizador mezclado al inicio,

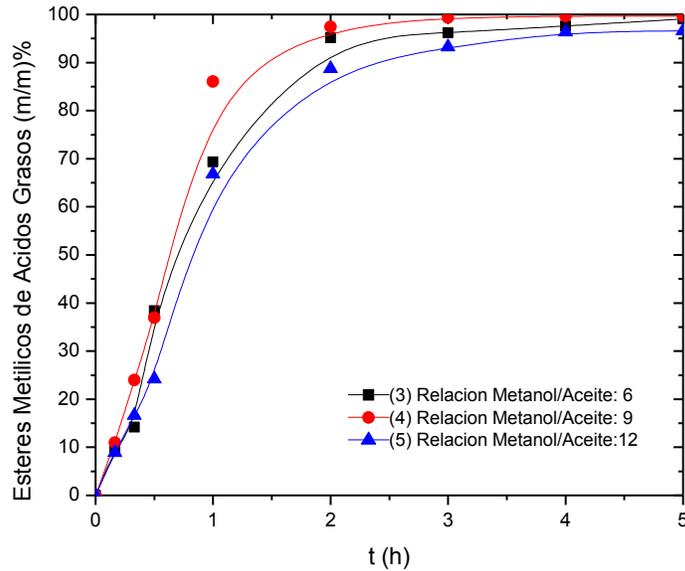
relación molar metanol/aceite= 6. Condiciones de reacción:  $T= 328\text{ K}$ ,  $\text{rpm}= 1000$ . Peso del catalizador= 8 % w/w.



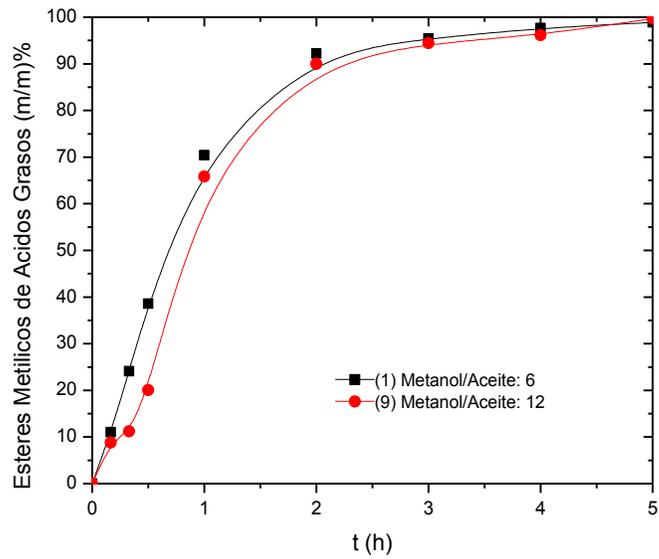
Gráfica 5. Efecto en el orden de adición de los reactivos en la reacción de transesterificación utilizando canola. (1), metanol-catalizador mezclado al inicio; (6), aceite-catalizador mezclado al inicio. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite= 6;  $T= 328\text{ K}$ ,  $\text{rpm}= 1000$ . Peso del catalizador= 6 % w/w.

De acuerdo a los experimentos 1, 3 y 4 contra 6, 7 y 8 donde se utilizan diferentes relaciones en peso de catalizador 6 y 8 (w/w%), que se presentan en las gráficas 4 y 5, el orden de adición de los reactivos no tiene efecto significativo en el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio de la reacción (aproximadamente 5 h). La velocidad inicial de la reacción (dada por la pendiente de la curva de la transesterificación en el tiempo igual a 0), no es significativamente dependiente con el orden de adición de los reactivos. Lo que sugiere que para la reacción de transesterificación utilizando aceite de canola en presencia de metanol y cal viva calcinada como catalizador, el paso de reacción para la adsorción del metanol sobre el catalizador y la formación de la especie metóxido no es el paso limitante.

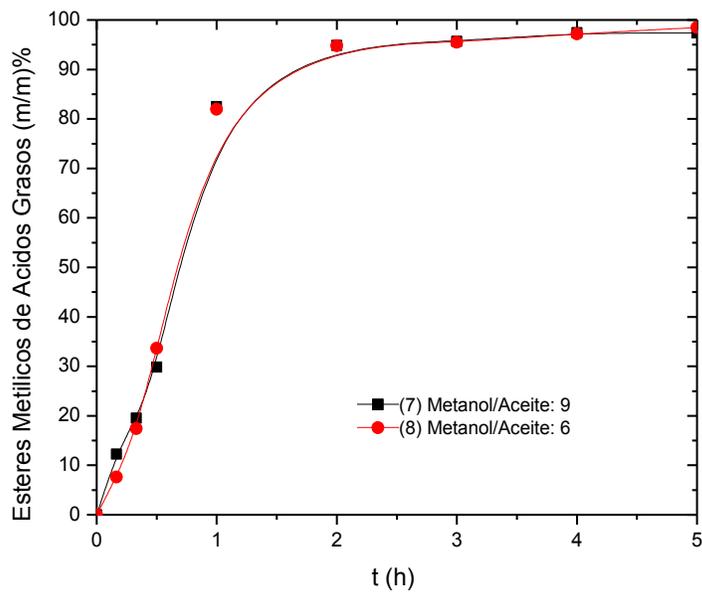
En comparación con el aceite de cártamo, para el aceite de canola no existe evidencia significativa de que el orden de adición de los reactivos tenga algún efecto importante para la reacción, esto muy probablemente es debido a la rapidez de coalescencia del aceite con respecto al otro con el metanol.



Gráfica 6. Efecto de la relación molar en la reacción de transesterificación utilizando canola. (3), metanol-aceite= 6; (4), metanol-aceite= 9; (5), metanol-aceite= 12. Condiciones de reacción: metanol-catalizador combinados al inicio;  $T= 328\text{ K}$ ,  $\text{rpm}= 1000$ . Peso del catalizador= 8 % w/w.

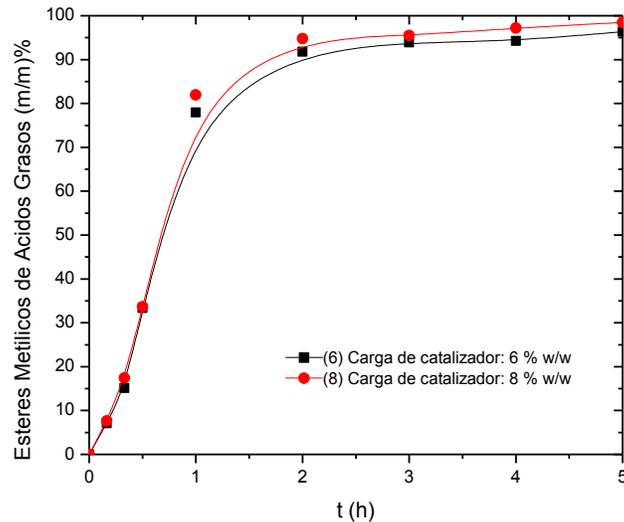


Gráfica 7. Efecto de la relación molar en la reacción de transesterificación utilizando canola. Condiciones de reacción: metanol-catalizador combinados al inicio;  $T = 328 \text{ K}$ ,  $\text{rpm} = 1000$ . Peso del catalizador =  $6 \text{ \% w/w}$ .

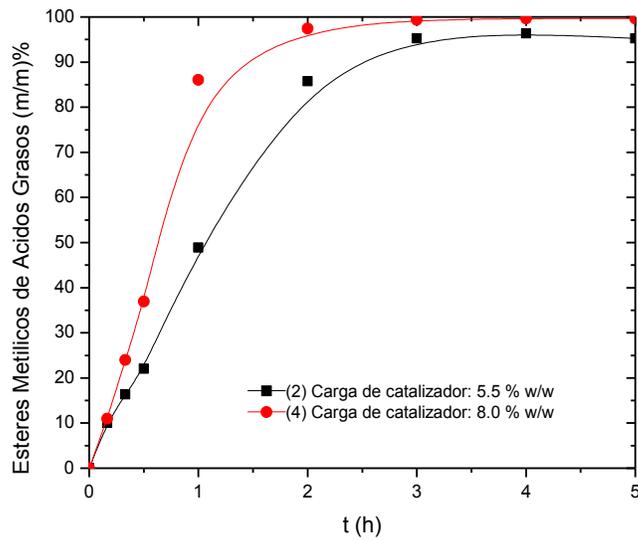


Gráfica 8. Efecto de la relación molar en la reacción de transesterificación utilizando canola. Condiciones de reacción: aceite-catalizador combinados al inicio;  $T= 328\text{ K}$ ,  $\text{rpm}= 1000$ . Peso del catalizador=  $6\% \text{ w/w}$ .

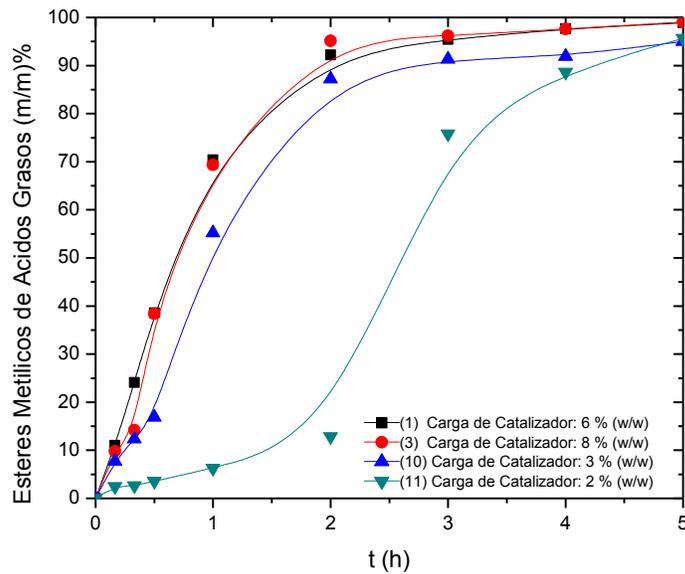
En los experimentos (3, 5 y 6), (1 y 9), y (7 y 8), de las gráficas 6, 7 y 8, se observa que la relación molar aceite metanol tiene un efecto menor en la rapidez de la reacción menor que cuando se utiliza aceite de cártamo pero la tendencia es igual ya que la mejor relación molar metanol-aceite continua siendo la de 6:1 (lo que se explica con la relación basicidad/número de sitios activos del catalizador); sin embargo, la baja dependencia en comparación con el cártamo podría estar de igual forma relacionada con la coalescencia del aceite de canola.



Gráfica 9. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación utilizando canola. (6), Carga de catalizador=  $6\% \text{ (w/w)}$ ; (8), Carga de catalizador=  $8\% \text{ (w/w)}$ . Condiciones de reacción: aceite-catalizador combinados al inicio; relación molar metanol/aceite= 6,  $T= 328\text{ K}$ ,  $\text{rpm}= 1000$ .



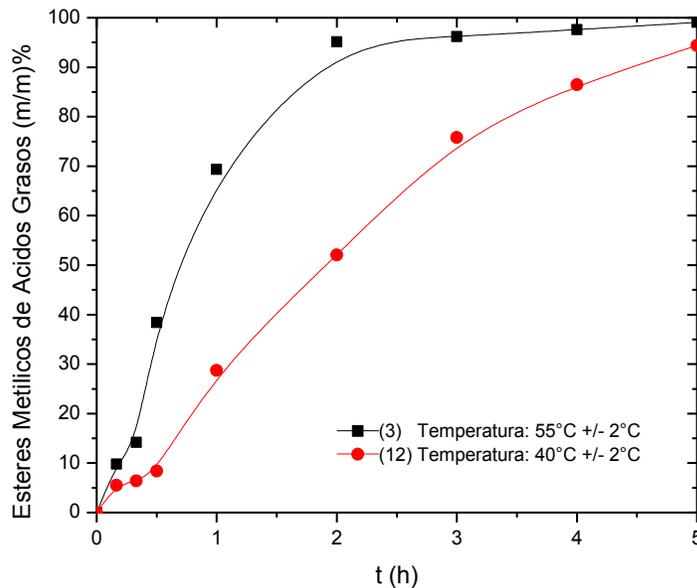
Gráfica 10. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación utilizando canola. (2), Carga de catalizador= 5.5% (w/w); (4), Carga de catalizador= 8% (w/w). Condiciones de reacción: metanol-catalizador combinados al inicio; relación molar metanol/aceite= 9,  $T= 328\text{ K}$ , rpm= 1000.



Gráfica 11. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación utilizando canola. (1), carga de catalizador= 6% (w/w); (3), carga de catalizador= 8% (w/w); (10), carga de

catalizador= 3% (w/w); (11), carga de catalizador= 2% (w/w). Condiciones de reacción: metanol-catalizador combinados al inicio; relación molar metanol/aceite= 6,  $T= 328\text{ K}$ , rpm= 1000.

La importancia de la carga de catalizador se muestra en las gráficas 9, 10 y 11. Al incrementarse la cantidad de catalizador se incrementa la rapidez de reacción, para porcentajes bajos de catalizador como 2% y 3% se presenta el perfil sigmoideo de la reacción de transesterificación (Gráfica 11), el cual es causado por la escasa cantidad de sitios activos y por tanto se tiene una baja probabilidad de que los triglicéridos encuentren estos sitios al difundirse dentro de las gotas de metanol (Ver sección 1.6.2). Esto genera una etapa controlada por la transferencia de masa al inicio de la reacción.



Gráfica 12. Efecto de la temperatura en la reacción de transesterificación utilizando aceite de canola. (3), Temperatura= 55 °C; (12), Temperatura= 40 °C. Condiciones de reacción: metanol-catalizador combinados al inicio; relación molar metanol/aceite= 6,  $T= 328\text{ K}$ , rpm= 1000. carga de catalizador= 8% (w/w).

El efecto de la temperatura sobre la reacción se muestra en la gráfica 12, de esta se observa la fuerte dependencia que tiene la rapidez de reacción con la temperatura, en el apartado siguiente se mostrará la energía de activación asociada a esta reacción de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.

Una muestra de los cromatogramas de los ésteres metílicos de ácidos grasos para las 5 horas de reacción utilizando aceite de cártamo, canola y juntos se presenta en los anexos A.1.7. Los perfiles de ésteres metílicos de ácidos grasos son los mismos; sin embargo, su magnitud es diferente.

### 3.3.2 Modelo cinético para la reacción de transesterificación utilizando aceite de Canola

En este apartado se estudió y se propuso un modelo cinético para la reacción de transesterificación utilizando aceite de cártamo y metanol catalizado usando cal viva calcinada de acuerdo a los experimentos descritos en el apartado 6.4 en un reactor STR a escala laboratorio; el modelo cinético más satisfactorio de acuerdo a los datos experimentales fue aquel basado en un mecanismo de tipo Eley-Rideal donde la etapa limitante es la reacción superficial en el catalizador, así mismo fueron calculadas las constantes cinéticas, los factores pre-exponenciales y la energía de activación del modelo con una  $R^2 = 0.9886$ .

La expresión para la velocidad de reacción para el modelo cinético fue la siguiente:

$$\frac{dn_{FAME}}{dt} = r'W \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$r' [=] \frac{n_{FAME}}{\text{min} * \text{Kg}_{\text{cat}}} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde  $n_{FAME}$  es el número de moles de ésteres metílicos de ácidos grasos,  $W$  es la masa del catalizador (Kg), y  $r'$  es la rapidez de reacción por masa de catalizador.

Se realizaron las siguientes suposiciones:

La mezcla de reacción se encuentra perfectamente mezclada, su distribución y concentración son uniformes para todo el volumen de reacción.

Al inicio de la reacción solo se tienen tres especies (metanol, aceite y cal viva calcinada), dos de ellas son fases inmiscibles: fase aceite y fase metanol. Pero conforme avanza la reacción se generan otras especies como son los monoglicéridos, diglicéridos, glicerol y los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES). Pero la concentración de diglicéridos y monoglicéridos en la fase líquida de la reacción no presenta cambio significativo comparado con los triglicéridos y ésteres metílicos en el tiempo de reacción, debido a que una vez formados estos reaccionan mucho más rápido que los triglicéridos, por tanto como suposición la concentración de monoglicéridos y diglicéridos es tan pequeña que puede ser omitida del modelo cinético. (Muciño et al., 2014).

La contribución de la reacción debido a la catálisis homogénea por la lixiviación de la cal viva se considera insignificante si la carga de catalizador es mayor a 1% (w/w), basado en la masa de aceite, esta condición se cumple para este estudio por tanto en el modelo cinético no es considerada la contribución homogénea (Miladinovic et al., 2014), para el aceite de cártamo se determinó la lixiviación de la cal viva por ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente), la concentración de calcio y magnesio en el biodiesel producido fue de 143 y 2.66 mg/L respectivamente, y en el aceite de cártamo puro de 0 y 0.1 respectivamente; estos datos muestran la baja concentración presente en el aceite frente al catalizador de forma heterogénea, lo cual apoya la suposición hecha.

1. La reacción sobre el catalizador se considera solo sobre la superficie del catalizador y no por difusión interna, esto debido a que en la sección de fisisorción de nitrógeno (modelo BET), se encontró que el material es mesoporoso cuya anchura de poro media es de 20-500 Å (2-50 nm), con un radio de poro promedio de 21.08 Å (2.1 nm); y siendo el diámetro de las moléculas de triglicéridos de alrededor de 2 nm (Fernandez et al., 2007), y 5.8 nm 58 Å (Alhassan et al., 2013), la difusión interna en mesoporos como estos minimizan los problemas de difusión para moléculas alquílicas de cadenas largas (Loterio et al., 2005), a esta misma conclusión llegó el grupo de Miladinovic, Granados y Veljković (Miladinovic et al., 2014; Granados et al., 2009; Veljković et al., 2009).
2. De acuerdo a la composición de la cal viva, ésta contiene magnesio cuyo óxido “MgO” es capaz de llevar a cabo la reacción de transesterificación (Hatefi H. et al., 2014); sin embargo, su desempeño como catalizador es menor que el del CaO, esto puede ser explicado debido a que su basicidad es menor que la del CaO, la tendencia en la Tabla periódica es la siguiente

para los óxidos alcalinotérreos: “BaO > SrO > CaO > MgO”; a continuación se muestra la basicidad y la fuerza básica de ambas especies.

3. Tabla 28. Basicidad y fuerza básica del MgO y CaO (Tanabe et al., 1963).

Especie	Fuerza Básica ( $H_-$ ), Método de Indicador	Fuerza Básica ( $H_-$ ), Método de adsorción de vapores de Fenol	Basicidad (mmol/g)
<b>*MgO</b>	$15 \leq H_- \leq 9.8$	Moderado	0.051
<b>*CaO</b>	$15 \leq H_- \leq 9.8$	Fuerte	0.073

En la Tabla 28 se puede apreciar que el CaO presenta una mayor fuerza básica medida por el método de adsorción de vapores de fenol, sin embargo, para ambos la fuerza básica se encuentra entre  $15 \geq H_- \geq 9.8$  por lo que cuentan con la fuerza básica necesaria para realizar la transesterificación y debido a la baja proporción del MgO presente en el catalizador (Ver apartado 3.1.4 Absorción atómica), y ya que su basicidad es muy parecida (MgO precede al CaO), se considera que su comportamiento será semejante en la reacción y por tanto solo se considera como un solo sitio activo.

- En el apartado 3.3.1 se presentan los perfiles de reacción para la transesterificación de aceite de canola con cal viva calcinada que serán objetos de estudio en este apartado para obtener un modelo cinético; sin embargo, en estos es posible apreciar su perfil sigmoideo el cual es debido a la transferencia de masa para ciertas condiciones que incrementan este fenómeno, por lo que no serán consideradas las velocidades de reacción que se encuentren en este paso ya que solo se realizará un modelo que describa la cinética, en la siguiente sección se abordará un modelo que considera la transferencia de masa en una columna de contacto líquido-líquido.

Con los supuestos anteriores se estudiaron dos tipos de mecanismos, LHHW (Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson), y ER (Eley-Rideal). Para cada mecanismo, varias ecuaciones de velocidad de reacción se dedujeron en función del paso limitante se postula.

El mecanismo LHHW fue establecido con el supuesto de que ambos, el metanol (M) y los triglicéridos (T), se adsorben en los sitios activos, seguido de una reacción superficial entre los triglicéridos adsorbidos (T), con el metanol adsorbido (M), para formar glicerol adsorbido (G), y ésteres de metilo adsorbidos (E). Finalmente, el glicerol y los ésteres metílicos adsorbidos son desorbidos de la superficie catalítica, todos estos pasos son reversibles. Por lo tanto, los pasos elementales y los modelos establecidos en consecuencia se presentan a continuación en la (Tabla 29).

Tabla 29. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo LHHW.

Paso limitante	Modelo	Modelo simplificado
$M + * \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} M^*$	$r_1 = \frac{k_1 M - \frac{k_2 k_4 k_6 k_8 k_{10} G E}{k_3 k_5 k_7 k_9 T}}{1 + \frac{k_4 k_6 k_8 k_{10} G E}{k_3 k_5 k_7 k_9 T} + \frac{k_8}{k_7} G + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_{10}}{k_9} E}$	$r_1 = \frac{K_1 M - K_2 G E / T}{1 + K_3 G E / T + K_4 G + K_5 T + K_6 E}$
$T + * \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} T^*$	$r_2 = \frac{k_3 T - \frac{k_2 k_4 k_6 k_8 k_{10} G E}{k_1 k_5 k_7 k_9 T}}{1 + \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_2 k_6 k_8 k_{10} G E}{k_1 k_5 k_7 k_9 T} + \frac{k_8}{k_7} G + \frac{k_{10}}{k_9} E}$	$r_2 = \frac{K_1 T - K_2 G E / T}{1 + K_3 M + K_4 G E / T + K_5 G + K_6 E}$
$M^* + T^* \xrightleftharpoons[k_6]{k_5} G^* + E^*$	$r_3 = \frac{\frac{k_1 k_3 k_5 M T}{k_2 k_4} - \frac{k_6 k_8 k_{10} G E}{k_7 k_9}}{\left(1 + \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_8}{k_7} G + \frac{k_{10}}{k_9} E\right)^2}$	$r_3 = \frac{K_1 M T - K_2 G E}{(1 + K_3 M + K_4 T + K_5 G + K_6 E)^2}$
$G^* \xrightleftharpoons[k_8]{k_7} G + *$	$r_4 = \frac{\frac{k_1 k_3 k_5 k_7 k_9 M T}{k_2 k_4 k_{10} E} - k_8 G}{1 + \frac{k_1}{k_2} M E + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_{10}}{k_9} E + \frac{k_1 k_3 k_5 k_9 M E T}{k_2 k_4 k_{10} E}}$	$r_4 = \frac{K_4 M T / E - K_2 G}{1 + K_3 M + K_4 T + K_5 E + K_6 M T / E}$
$E^* \xrightleftharpoons[k_{10}]{k_9} E + *$	$r_5 = \frac{\frac{k_1 k_3 k_5 k_7 k_9 M T}{k_2 k_4 k_8 G} - k_{10} E}{1 + \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_8}{k_7} G + \frac{k_1 k_3 k_5 k_7 M E T}{k_2 k_4 k_8 G}}$	$r_5 = \frac{K_4 M T / E - K_2 E}{1 + K_3 M + K_4 T + K_5 G + K_6 M T / G}$

El mecanismo ER asume que solo el metanol (M) se adsorbe sobre un sitio activo, seguido de esto se da la reacción superficial de triglicéridos libre (T), con el metanol adsorbido (M), para formar glicerol adsorbido (G), y ésteres de metilo libres (E). Finalmente el glicerol adsorbido se desorbe de la superficie catalítica, todos estos pasos son reversibles. Por lo tanto, los pasos elementales y los modelos establecidos en consecuencia se presentan a continuación en la (Tabla 30).

Tabla 30. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo ER.

Paso limitante	Modelo	Modelo simplificado
$M + * \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} M^*$	$r_1 = \frac{k_1 M - \frac{k_2 k_4 k_6 G E}{k_3 k_5 T}}{1 + \frac{k_4 k_6 G E}{k_3 k_5 T} + \frac{k_6 G}{k_5}}$	$r_1 = \frac{K_1 M - K_2 G E / T}{1 + K_3 G E / T + K_4 G}$
$T + M^* \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} G^* + E$	$r_2 = \frac{\frac{k_1 k_3}{k_2} T M - \frac{k_4 k_6}{k_5} E G}{1 + \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_6}{k_5} G}$	$r_2 = \frac{K_1 T M - K_2 E G}{1 + K_3 M + K_4 G}$
$G^* \xrightleftharpoons[k_6]{k_5} G + *$	$r_3 = \frac{\frac{k_1 k_3 k_5}{k_4 k_2} T M - k_6 G}{1 + \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_1 k_3 T M}{k_4 k_2 E}}$	$r_3 = \frac{K_1 T M / E - K_2 G}{1 + K_3 M + K_4 T M / E}$

El modelo de tipo ER es aquel que se ajusta al mecanismo propuesto por Peng-Lim (Figura 23 “Mecanismo de reacción para la transesterificación con metanol utilizando CaO como catalizador”), que es ampliamente reconocido como el mecanismo de reacción cuando se utiliza CaO, por su validez para representar la cinética de la reacción. Otros modelos fueron propuestos utilizando los mecanismos de LHHW y ER previamente descritos salvo que se modificaron de acuerdo a la consideración de que el glicerol tiene la propiedad de adsorberse en el catalizador y formar una especie conocida como diglicérido de calcio  $CH_3-O-Ca-O(OH)_2C_3H_5$ . Esta especie se adsorbe sobre el “O” del CaO por lo que no obstaculiza la adsorción del metanol sobre el Ca para la formación del metóxido, es decir no ha de desactivar los sitios activos del catalizador. De hecho, esta especie ha mostrado actividad catalítica para la reacción de transesterificación (Kouzu et al., 2010), este mecanismo propuesto se muestra en la siguiente figura,

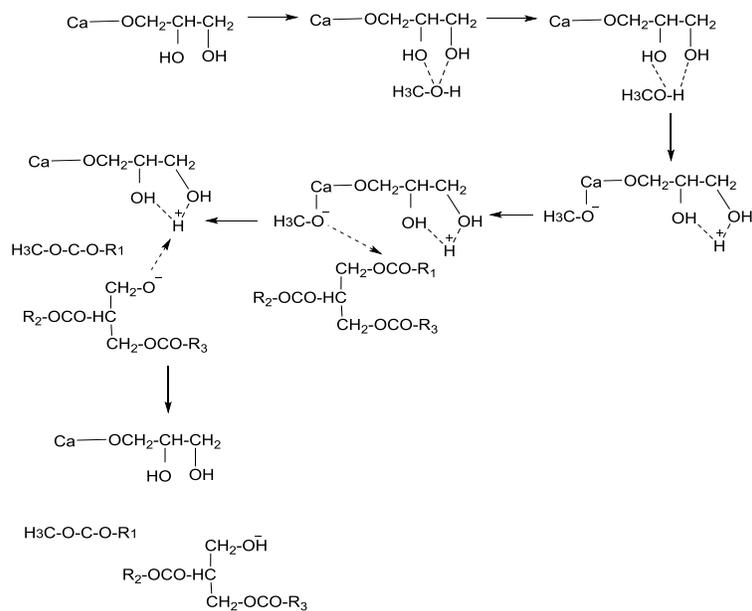


Figura 24. Formación de la especie metóxido a partir de diglicérido de calcio (Kouzu et al., 2010).

En la figura anterior se observa que el diglicérido de calcio puede de igual manera promover la formación de la especie metóxido. Por lo que este sitio activo sigue llevando a cabo la reacción de transesterificación siendo que la velocidad de reacción no es alterada y que se lleva de igual manera que sin el diglicérido de calcio, en el modelo cinético no es necesario incluir otro paso elemental de reacción elemental para la reacción superficial, en lugar de esto se puede asumir que es muy débilmente adsorbido el glicerol sobre los sitios activos del catalizador (se adsorbe sobre un sitio no activo), por lo que la constante de reacción reversible de la desorción del glicerol tendrá un valor insignificante en comparación con la constante de reacción irreversible ( $\frac{k_{\text{irreversible}}}{k_{\text{reversible}}} G \ll \text{otra especie adsorbida}$ ), es posible hacer la consideración de que este paso de la reacción es irreversible y por tanto es la etapa de mayor velocidad en comparación con cualquier otro paso elemental de la reacción (esto significa que no puede ser el paso limitante). Los modelos que asumen esta consideración se muestran a continuación en las Tablas 31 y 32.

Tabla 31. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo LHHW sin adsorción de glicerol en el sitio activo.

Paso limitante	Modelo	Modelo simplificado
$M + * \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} M^*$ <p>Si <math>\frac{k_6}{k_5} G \ll \frac{k_4 k_6 k_8 k_{10} GE}{k_3 k_5 k_7 k_9 T} + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_{10}}{k_9} E</math></p>	$r_1 = \frac{k_1 M - \frac{k_2 k_4 k_6 k_8 k_{10} GE}{k_3 k_5 k_7 k_9 T}}{1 + \frac{k_4 k_6 k_8 k_{10} GE}{k_3 k_5 k_7 k_9 T} + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_{10}}{k_9} E}$	$r_1 = \frac{K_1 M - K_2 GE/T}{1 + K_3 GE/T + K_5 T + K_6 E}$
$T + * \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} T^*$ <p>Si <math>\frac{k_6}{k_5} G \ll \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_2 k_6 k_8 k_{10} GE}{k_1 k_5 k_7 k_9 T} + \frac{k_{10}}{k_9} E</math></p>	$r_2 = \frac{k_3 T - \frac{k_2 k_4 k_6 k_8 k_{10} GE}{k_1 k_5 k_7 k_9 T}}{1 + \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_2 k_6 k_8 k_{10} GE}{k_1 k_5 k_7 k_9 T} + \frac{k_{10}}{k_9} E}$	$r_2 = \frac{K_1 T - K_2 GE/T}{1 + K_3 M + K_4 GE/T + K_6 E}$
$M^* + T^* \xrightleftharpoons[k_6]{k_5} G^* + E^*$ <p>Si <math>\frac{k_6}{k_5} G \ll \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_{10}}{k_9} E</math></p>	$r_3 = \frac{\frac{k_1 k_3 k_5 M T}{k_2 k_4} - \frac{k_6 k_8 k_{10} GE}{k_7 k_9}}{\left(1 + \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_{10}}{k_9} E\right)^2}$	$r_3 = \frac{K_1 M T - K_2 GE}{(1 + K_3 M + K_4 T + K_5 E)^2}$
$G^* \xrightleftharpoons[k_8]{k_7} G + *$	-	-
$E^* \xrightleftharpoons[k_{10}]{k_9} E + *$ <p>Si <math>\frac{k_6}{k_5} G \ll \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_1 k_3 k_5 k_7 M e T}{k_2 k_4 k_8 G}</math></p>	$r_5 = \frac{\frac{k_1 k_3 k_5 k_7 k_9 M T}{k_2 k_4 k_8 G} - k_{10} E}{1 + \frac{k_1}{k_2} M + \frac{k_3}{k_4} T + \frac{k_8}{k_7} + \frac{k_1 k_3 k_5 k_7 M e T}{k_2 k_4 k_8 G}}$	$r_5 = \frac{K_4 M T/E - K_2 E}{1 + K_3 M + K_4 T + K_5 M T/G}$

Tabla 32. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo ER sin adsorción de glicerol en el sitio activo.

Paso limitante	Modelo	Modelo simplificado
$M + * \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} M^*$ <p>Si <math>\frac{k_6}{k_5} G \ll \frac{k_4 k_6 GE}{k_3 k_5 T}</math></p>	$r_1 = \frac{k_1 M - \frac{k_2 k_4 k_6 GE}{k_3 k_5 T}}{1 + \frac{k_4 k_6 GE}{k_3 k_5 T}}$	$r_1 = \frac{K_1 M - K_2 GE/T}{1 + K_3 GE/T}$
$T + M^* \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} G^* + E$ <p>Si <math>\frac{k_6}{k_5} G \ll \frac{k_1}{k_2} M</math></p>	$r_2 = \frac{\frac{k_1 k_3}{k_2} T M - \frac{k_4 k_6}{k_5} E G}{1 + \frac{k_1}{k_2} M}$	$r_2 = \frac{K_1 T M - K_2 E G}{K_3 M}$
$G^* \xrightleftharpoons[k_6]{k_5} G + *$	-	-

La concentración de todas las especies (excepto de los ésteres metílicos), de la reacción fue determinada por la estequiometría de la reacción y de la carga inicial de los reactivos. La discriminación de los modelos se realizó con base en el significado físico de los parámetros estimados y el rechazo en los modelos se realizó si mostraban una tendencia diferente a los datos experimentales o parámetros cinéticos con valores erróneos, es decir valores negativos, valores muy altos o no significativamente diferentes a cero en un intervalo de confianza del 95%. Para llevar a cabo la minimización de la función objetivo se utilizó el software POLYMATH 5.1 utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

El modelo que mejor ajuste presentó con los datos experimentales es aquel de tipo Eley-Rideal y que considera la reacción superficial como paso limitante, con la consideración adicional de  $\frac{k_6}{k_5}G \ll \frac{k_1}{k_2}M$  (tabla 32). Los modelos cinéticos de tipo Eley-Rideal con reacción superficial como paso limitante son consistentes con el uso de catalizadores con alta basicidad como BaO, CaO y SrO y para este caso la cal viva cuya basicidad es tan fuerte como la de los óxidos mencionados (Oguzhan Ilgen, 2011). Cabe resaltar que los modelos cuyo mecanismo es de tipo LHHW son menos precisos y sus coeficientes presentan valores negativos o sus intervalos de confianza son muy grandes. A continuación se muestra el modelo de tipo Eley-Rideal que mejor ajustó a los datos:

$$r = \frac{K_1 TM - K_2 EG}{K_3 M} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Ecuación 1. Modelo de tipo Eley-Rideal con reacción superficial como paso limitante y consideración

$$\text{de } \frac{k_6}{k_5}G \ll \frac{k_1}{k_2}M.$$

Los coeficientes cinéticos y estadísticos de este modelo se muestran a continuación:

Tabla 33. Valor de las constantes cinéticas y datos estadísticos.

Variable	Valor	95% confianza	Unidades
$K_1$	19.013546	0.4281062	$\frac{\text{mol E} * \text{L}}{\text{mol T} * \text{mol M} * \text{min} * \text{Kg}}$

$K_2$	0.2187906	0.1902954	$\frac{L}{\text{mol G} * \text{min} * \text{kg}}$
$K_3$	316.11977	7.1536297	$\frac{L}{\text{mol M}}$

**Estadística**

$R^2$	0.9886145
$R_{\text{adj}}^2$	0.9881498
$R_{\text{msd}}$	0.0462578
$\sigma^2$	0.1180812

De la Tabla 33 se puede observar que la constante de equilibrio de la adsorción de metanol,  $K_3$ , es de varios órdenes de magnitud mayor que las constantes  $K_1$  y  $K_2$ , constantes de equilibrio de la reacción superficial, esto corresponde a una adsorción de metanol muy alta en contraste con los triglicéridos, esto muy probablemente se debe a que las moléculas de triglicéridos son mas grandes y menos polares que el metanol.

El siguiente paso fue el de obtener las constantes pre-exponenciales y la energía de activación, por lo que el modelo de la ecuación 1, fue modificado de acuerdo a la ecuación de Arrhenius de la siguiente manera,

Tabla 34. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo ER sin adsorción de glicerol en el sitio activo utilizando la ecuación de Arrhenius.

Paso limitante	Modelo	Modelo simplificado
$T + M * \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} G * + E$ <p>Si <math>\frac{k_6}{k_5} G \ll \frac{k_1}{k_2} M</math></p>	$r = \frac{\frac{k'_1 k'_3}{k_2} e^{\frac{AE_2 - AE_1 - AE_3}{RT}} TM - \frac{k'_4 k'_6}{k_5} e^{\frac{AE_5 - AE_4 - AE_6}{RT}} EG}{1 + \frac{k'_1}{k_2} e^{\frac{AE_2 - AE_1}{RT}} M}$	$r = \frac{K'_1 e^{\frac{AE_1}{RT}} TM - K'_2 e^{\frac{AE_2}{RT}} EG}{1 + K'_3 e^{\frac{AE_3}{RT}} M}$

$$r = \frac{K'_1 e^{\frac{AE'_1}{R(\text{Temp})}} TM - K'_2 e^{\frac{AE'_2}{R(\text{Temp})}} EG}{1 + K'_3 e^{\frac{AE'_3}{R(\text{Temp})}} M} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Ecuación 2. Modelo de tipo Eley-Rideal con reacción superficial como paso limitante y consideración de  $\frac{k_6}{k_5} G \ll \frac{k_1}{k_2} M$  y ecuación de Arrhenius. Temp= temperatura (K), R= 8.31414 J/mol K.

Utilizando el experimento 11 realizado a  $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  y los experimentos del 1 al 10 realizados a  $55^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , se obtuvieron las constantes cinéticas del modelo utilizado una temperatura diferente a  $40^\circ\text{C}$ , las cuales se muestran a continuación:

Tabla 35. Valor de las constantes cinéticas y datos estadísticos con valores de Arrhenius.

Variable	Valor	95% confianza	Unidades
$K'_1$	24.01899	0.1978103	$\frac{\text{mol E} * \text{L}}{\text{mol T} * \text{mol M} * \text{min} * \text{Kg}}$
$K'_2$	0.03477	0.0121649	$\frac{\text{L}}{\text{mol G} * \text{min} * \text{kg}}$
$K'_3$	0.0045096	3.74E-05	$\frac{\text{L}}{\text{mol M}}$
$AE'_1$	-669.04323	22.458206	J/mol
$AE'_2$	5050.9734	953.02422	J/mol
$AE'_3$	3.04E+04	22.561138	J/mol
<b>Precisión</b>			
$R^2$	0.9886396		
$R^2_{\text{adj}}$	0.9875258		
$R_{\text{msd}}$	0.0424233		
$\sigma^2$	0.1146539		

Esto con el propósito de realizar una evaluación de la veracidad del modelo por lo que se calcularon las constantes cinéticas globales de las tablas 33 y 35 a  $55^\circ\text{C}$ , una vez calculadas se realizó la comparación de ambas, los resultados se muestran a continuación:

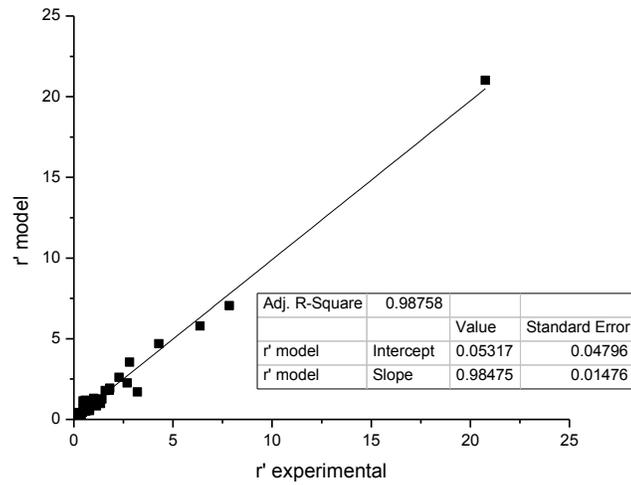
Tabla 36. Comparación de las constantes reportadas en tablas 33 y 35.

Variable	Valor tabla 33	Valor tabla 35	Unidades
<b>K1</b>	19.013546	18.79343	$\frac{mol E * L}{mol T * mol M * min * Kg}$
<b>K2</b>	0.2187906	0.221614	$\frac{L}{mol G * min * kg}$
<b>K3</b>	316.11977	312.9613	$\frac{L}{mol M}$

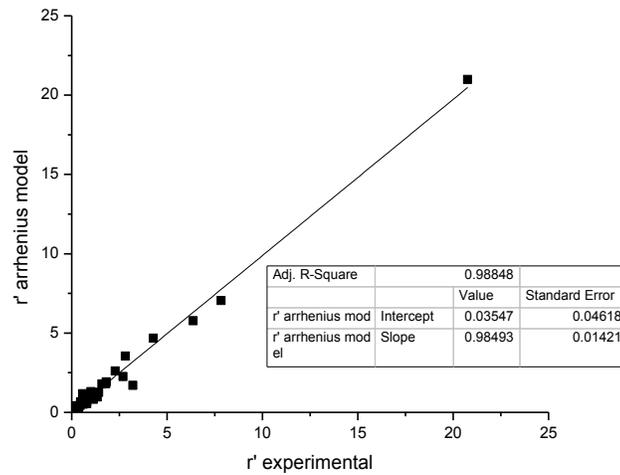
Los valores calculados (tabla 35) de los obtenidos no difieren en más del 5%, lo que es aceptable como para ser consideradas de igual magnitud y es factible utilizarlas como un modelo predictivo de la velocidad de reacción.

Como se discutió anteriormente, la constante  $K_3$ , es mayor que las otras dos constantes en el modelo de la ecuación 36, esto puede ser debido a que la energía de activación global  $EA'_3$  requiere de  $3.04 \times 10^4$  J/mol. El hecho de que este valor sea la diferencia entre la energía de activación de desorción menos la energía de activación de la adsorción ( $EA'_3 = EA_2 - EA_1$ ), y ya que el valor es un número positivo significa que la energía de activación de desorción es más grande que la de adsorción, por tanto es más probable que la molécula se mantenga adsorbida, esto también explica por qué el orden de adición de los reactivos no tiene un efecto importante en la reacción, ya que no es difícil formar la especie metóxido. De hecho la adsorción de metanol en el sitio activo (formación de la especie metóxido), es tan rápida y estable que mezclando el metanol o aceite de canola con el catalizador al inicio es efectivo para ambos casos, esto podría ser una propiedad del aceite de canola debido a su coalescencia y no una norma general para todos los aceites como se vio con el aceite de cártamo, otro resultado interesante es el valor de la energía de activación global para la reacción superficial irreversible, debido al hecho de que el valor de  $AE'_1$  es negativo ( $EA'_1 = EA_2 - EA_1 - EA_3 = EA'_3 - EA_3$ ), por lo que el valor de  $EA_3$  (la energía de activación en la reacción superficial para obtención de los productos), es más grande que la adsorción y desorción del metanol, esta es la razón por la que la reacción superficial se estableció como el paso limitante de la reacción. La relación de ( $EA'_2 = EA_5 - EA_4 - EA_3$ ), no se ha examinado debido a que no es posible romper la relación matemática y se requiere de tener otra expresión para poder hacer un análisis de estas constantes.

Para ambos modelos (Gráfica 13 y 14), se calculó la velocidad de reacción ( $r'$  modelo), y se comparó con las velocidades experimentales ( $r'$  experimental), los gráficos de correspondencia o paridad (parity plots) se muestran a continuación,



Gráfica 13. Comparación de la velocidad de reacción calculada y experimental.

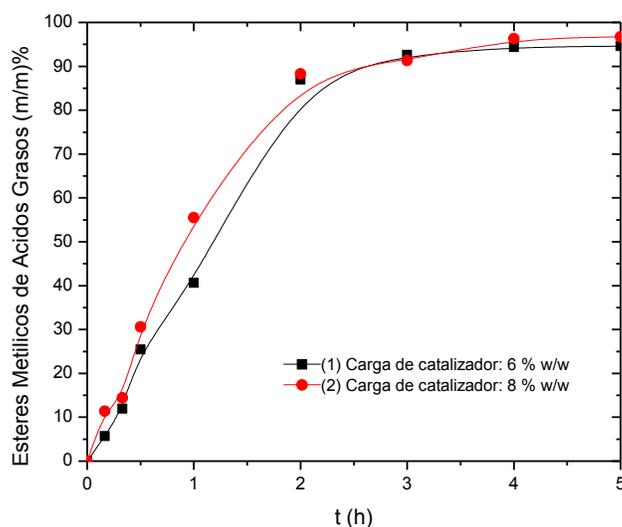


Gráfica 14. Comparación de la velocidad de reacción calculada y experimental del modelo de Arrhenius.

En ambos se tiene un buen ajuste de  $R^2 = 0.98$ .

### 3.3.3. Transesterificación de Aceite de Canola en la Columna de Contacto Líquido-Líquido

En este apartado se estudió la reacción de transesterificación de canola con cal viva calcinada como catalizador en la columna de contacto líquido-líquido, las variables de estudio fueron: el orden de adición de los reactivos, la relación de metanol/aceite de: 6, 9 y 12, carga de catalizador de 6% y 8% (w/w), diámetro de orificio a la entrada de la columna de 4 y 5 mm; la temperatura de reacción se mantuvo a  $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  (Esta temperatura de  $5^{\circ}\text{C}$  inferior a la utilizada para el estudio del reactor STR es debido a que a  $50^{\circ}\text{C}$  se puede mantener un control dentro de un intervalo de temperatura de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  en la columna de contacto líquido-líquido, misma que a  $55^{\circ}\text{C}$  no se controlaba con esta precisión y presentaba problemas operativos como cavitación en la bomba centrífuga por evaporación de metanol). El objetivo de este estudio sobre las variables de proceso fue comparar los resultados obtenidos en una columna de contacto líquido-líquido con el reactor STR, así como identificar un perfil apropiado de reacción para que sobre este se realizara un estudio detallado de la cinética de la reacción y transferencia de masa. Para tal efecto se realizaron los experimentos descritos en la tabla 17 (tabla de experimentos con aceite de canola en la columna de contacto líquido-líquido) y se monitoreó el perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos (m/m%) en función del tiempo. Los resultados se muestran a continuación,



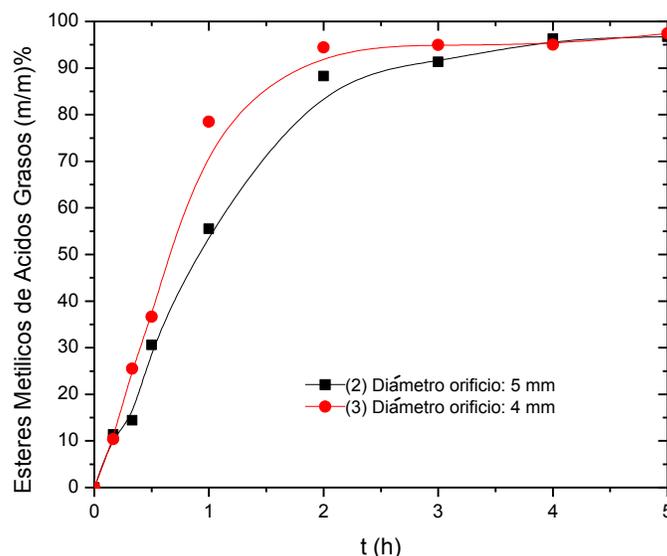
Gráfica 15. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido. Condiciones de reacción: metanol-catalizador

combinados al inicio; relación molar metanol/aceite= 9,  $T= 323 \pm 2$  K, velocidad de flujo 4.3 L/min, diámetro del orificio= 5 mm.

En la gráfica 15 se muestra el efecto de la cantidad de catalizador al utilizarse una columna de contacto líquido-líquido con un diámetro de orificio a la entrada de la columna de 5 mm, no existe una diferencia muy marcada entre ambos perfiles de reacción aunque al utilizar una carga de catalizador de 8% (w/w), con respecto a la muestra de reacción metanol-aceite existe una significativa mayor velocidad de reacción.

Antes de continuar el estudio con un diámetro de orificio de 5 mm a la entrada de la columna, se hizo la comparación con el perfil obtenido con un diámetro de orificio de 4 mm, con el objetivo de encontrar el diámetro donde se obtuviera un perfil de velocidad de reacción con un crecimiento mayor, y de esta forma llegar a un perfil de reacción adecuado para su estudio de cinética y transferencia de masa.

La comparación de diámetros de orificio a la entrada de la columna se muestra a continuación:

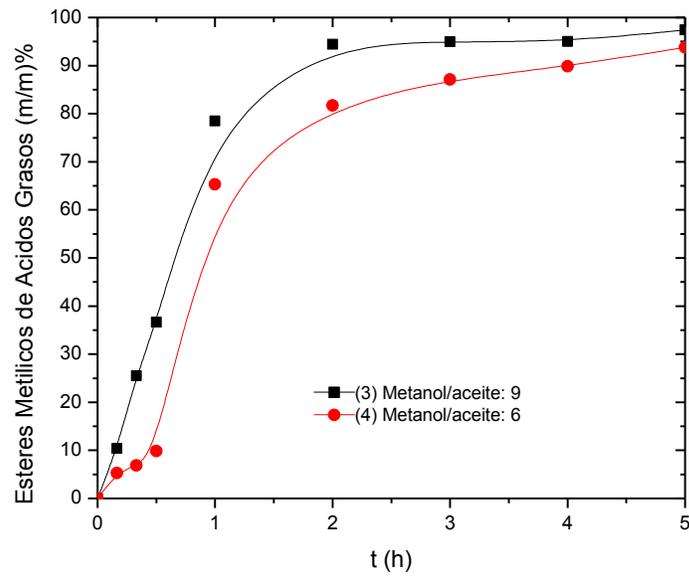


Gráfica 16. Efecto del diámetro de orificio de entrada a la columna para la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido. Condiciones de

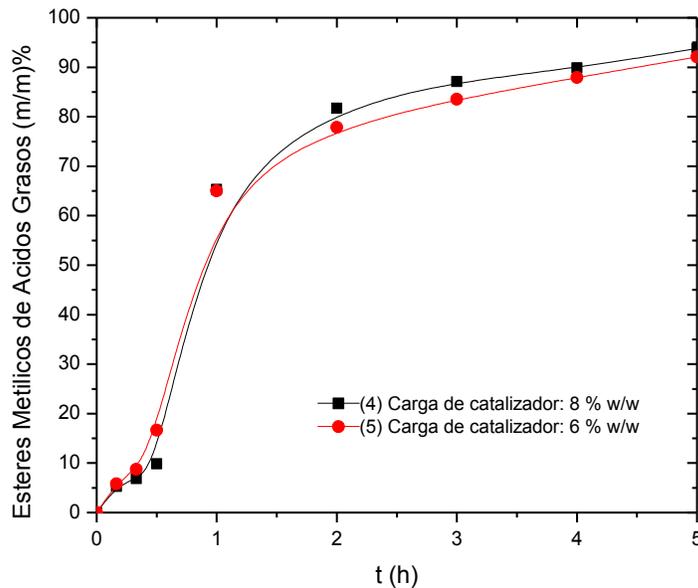
reacción: metanol-catalizador combinados al inicio, relación molar metanol/aceite= 9,  $T= 323 \pm 2$  K, velocidad de flujo 4.3 L/min, carga de catalizador= 8% (w/w).

Es evidente que el orificio de menor tamaño tiene un perfil de rapidez de reacción mayor y esto es debido a que el orificio actúa como una tobera que alimenta a los reactivos en forma de jet, si se tiene un diámetro menor la energía del líquido al atravesarlo es mayor lo que provoca un contacto forzado de las partículas en un medio de alta densidad de gotas. Debido a esta propiedad del diámetro de orificio de 4 mm, éste fue elegido para el estudio de otras variables como la relación molar metanol/aceite.

En la gráfica 17 se puede observar el efecto de la relación molar metanol/aceite cuando la transesterificación se realiza en la columna de contacto líquido-líquido. A diferencia de la reacción realizada en el STR (gráficas 6, 7 y 8), en este caso se puede concluir que esta variable sí tiene un efecto significativo sobre la velocidad de reacción. En el caso de la relación más baja, 6, se distinguen dos zonas de velocidad de reacción en el perfil de evolución de los ésteres metílicos. La primera, durante los primeros 30 minutos de reacción, se puede atribuir a un proceso controlado por la transferencia de masa, la segunda corresponde a un proceso controlado por la reacción en la superficie y el valor coincide con el observado durante la primera hora de reacción a una relación molar metanol/aceite=9. Es importante recordar que a pesar de que los perfiles de evolución con el tiempo de los ésteres metílicos en ambos reactores son muy similares, esto no implica que la eficiencia sea la misma. Es importante recordar que la reacción en el STR se llevó a cabo en un volumen de 250 mL. Mientras que el volumen de reacción en la columna de contacto líquido-líquido fue de 24 veces más (6 L) se aprecia que la misma conversión y el contenido de ésteres metílicos (95%) se alcanza en el mismo tiempo de reacción (2h). Por lo tanto se puede concluir que la hipótesis es verdadera.

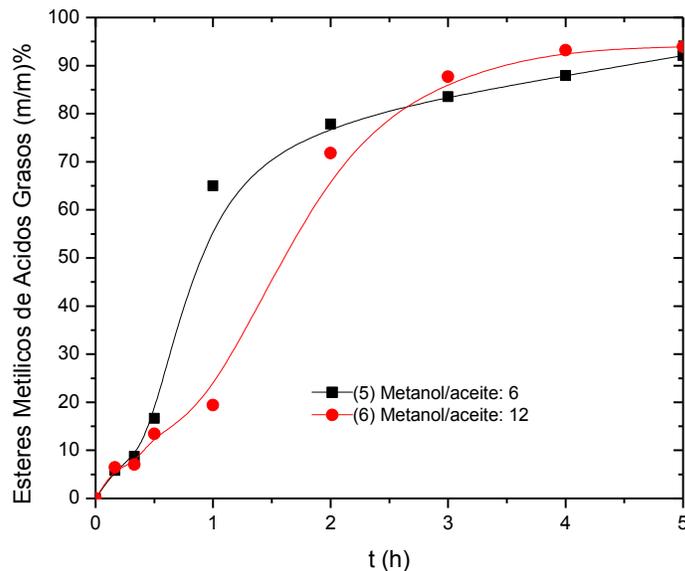


Gráfica 17. Efecto de la relación molar metanol/aceite en la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido. Condiciones de reacción: metanol-catalizador combinados al inicio;  $T = 323 \pm 2$  K, velocidad de flujo = 4.3 L/min, carga de catalizador = 8% (w/w), diámetro del orificio = 4 mm.



Gráfica 18. Efecto de la carga de catalizador para la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido-sólido. Condiciones de reacción: metanol-catalizador combinados al inicio;  $T = 323 \pm 2$  K, velocidad de flujo = 4.3 L/min, diámetro del orificio = 4 mm, relación molar metanol/aceite = 6.

De igual manera en la gráfica anterior es evidente que la carga de catalizador de 6 y 8% no presenta diferencia significativa en la velocidad de reacción, lo que concuerda con el perfil de velocidad de reacción en el reactor tipo STR a escala laboratorio (ver gráficas 9, 10 y 11. Efecto de la carga de catalizador en la reacción de transesterificación), a pesar de que de igual manera que en la gráfica anterior se presenta la zona controlada por la transferencia de masa en los primeros 30 min de reacción.



Gráfica 19. Efecto de la relación molar metanol/aceite en la reacción de transesterificación utilizando canola en la columna de contacto líquido-líquido. (5), Relación molar metanol/aceite= 6; (6), Relación molar metanol/aceite= 12. Condiciones de reacción: metanol-catalizador combinados al inicio;  $T= 323 \pm 2$  K, velocidad de flujo 4.3 L/min, diámetro del orificio= 4 mm, carga de catalizador= 6% (w/w).

Por último con una carga de catalizador de 8%, el efecto de la relación molar sigue el mismo perfil de velocidad que en un reactor STR a escala laboratorio (ver gráfica 6. Efecto de la relación molar metanol/aceite en la reacción de transesterificación), ya que la mayor velocidad de reacción se obtiene con una relación de 6 en comparación de la de 12.

Debido a que se obtienen las mismas tendencias sobre la velocidad de reacción en la columna de contacto líquido-líquido a escala piloto que con el reactor STR a escala laboratorio, se concluye que este tipo de equipo no afecta las condiciones de reacción, es evidente que presenta una mayor resistencia a la transferencia de masa sin embargo, no es comparable ya que este equipo presenta una escala de 24 veces mayor al STR, por lo contrario considerando una escala de al menos un orden de magnitud los efectos son significativos y se puede inferir que este tipo de equipo minimiza los efectos de la transferencia de masa aproximándolo a un equipo de escala laboratorio (donde se

estudian los efectos cinéticos debido a que sus dimensiones minimizan las resistencias a los fenómenos de transporte).

De los estudios previos realizados se eligió el mejor perfil de evolución de la reacción el cual tiene las siguientes condiciones:

Relación molar metanol/aceite= 9.

Orden de adición: metanol-catalizador combinado al inicio.

T= 323 ± 2 K.

Velocidad de flujo 4.3 L/min.

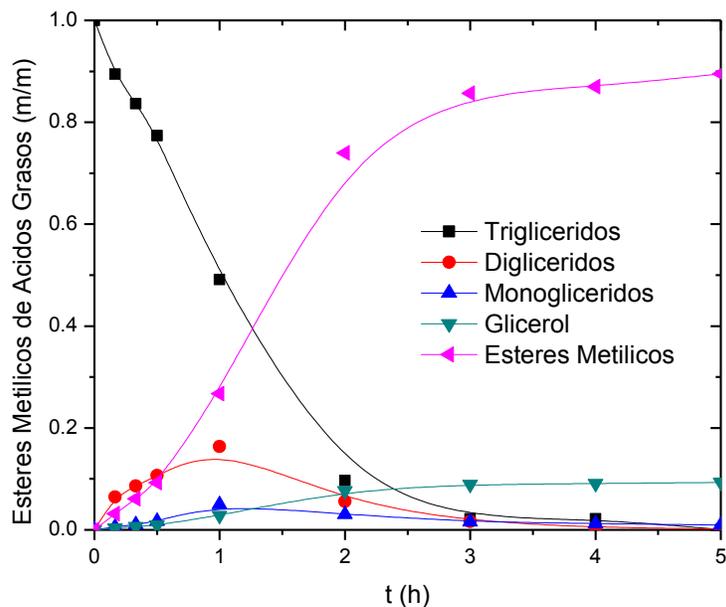
Carga de catalizador= 8% (w/w).

Diámetro del orificio= 4 mm.

Para el estudio de la cinética de reacción y transferencia de masa. Se realizó la reacción a las condiciones previamente mencionadas y se determinó su contenido de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol y ésteres metílicos de ácidos grasos de acuerdo a la ASTM D6584, los resultados se muestran a continuación:

Tabla 37. Porcentajes en peso de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol y ésteres metílicos para la reacción de transesterificación en la columna de contacto líquido-líquido.

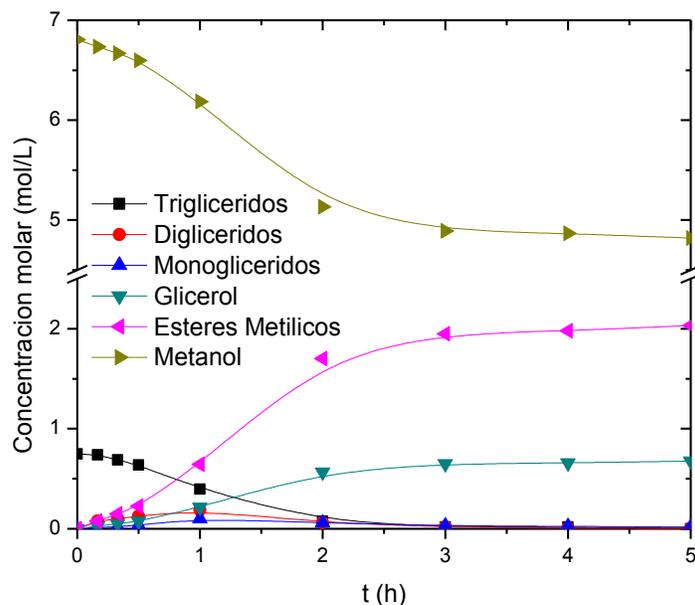
% Masa (w/w)					
t (h)	Triglicéridos	Diglicéridos	Monoglicéridos	Glicerol	Ésteres Metílicos
0	100	0	0	0	0
0.16666667	89.4518174	6.45524097	0.57727389	0.33170551	3.18396225
0.33333333	83.6329549	8.59537092	1.04829928	0.63435473	6.08902016
0.5	77.3895029	10.6942915	1.72179291	0.96184939	9.2325634
1	49.1083667	16.3569305	5.00824341	2.78584038	26.740619
2	9.6878887	5.55203329	3.07028784	7.7074841	73.9823061
3	2.18523889	1.61372449	1.56625198	8.92885263	85.705932
4	2.19044014	0.49324415	1.24231463	9.06464362	87.0093575
5	0.07476177	0.19270865	0.91487102	9.32350946	89.4941491



Gráfica 20. Porcentajes en peso de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol y ésteres metílicos para la reacción de transesterificación en la columna de contacto líquido-líquido.

Tabla 38. Tabla de concentración molar (mol/L), en la mezcla de reacción de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol, ésteres metílicos y metanol para la reacción de transesterificación en la columna de contacto líquido-líquido.

Tiempo (h)	Triglicéridos	Diglicéridos	Monoglicéridos	Glicerol	Ésteres Metílicos	Metanol
0	0.74686874	0	0	0	0	6.80687297
0.16666667	0.73911473	0.07602862	0.01183264	0.02618793	0.07856379	6.7338668
0.33333333	0.68942946	0.10099945	0.02143753	0.04996551	0.14989654	6.66810076
0.5	0.63632239	0.12533984	0.03511989	0.07556627	0.22669882	6.59687429
1	0.3966397	0.18831481	0.10034672	0.2149922	0.64497659	6.18418146
2	0.07458814	0.06093049	0.05864038	0.56699475	1.70098424	5.13376789
3	0.01664183	0.01751756	0.02958973	0.64971623	1.94914869	4.89120671
4	0.01667351	0.0053518	0.02345873	0.65928362	1.97785085	4.868117
5	0.00056815	0.00208749	0.0172472	0.67699702	2.03099105	4.82059847



Gráfica 21. Concentración molar en la mezcla de reacción de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol, ésteres metílicos y metanol para la reacción de transesterificación en la columna de contacto líquido-líquido-sólido.

Se propuso un modelo cinético y de transferencia de masa para la reacción de transesterificación (el cual se desarrolla a continuación) utilizando aceite de canola y metanol catalizado usando Cal Viva calcinada de acuerdo al experimento de la gráfica 21 en una columna de contacto líquido-líquido a escala piloto.

La reacción de transesterificación involucra la difusión de especies en dos fases líquidas de aceite y metanol, con reacción en la interfase de las especies en ambas fases. El metanol es considerado la fase continua mientras que el aceite es la fase dispersa en forma de gotas. La reacción se lleva a cabo en la fase del metanol que es donde reside el catalizador, por lo tanto las respectivas especies de los triglicéridos se difunde en la zona de reacción que es la de metanol. El proceso global de la velocidad de reacción está controlado tanto por la cinética de la reacción así como por la difusión de las especies o las características de transferencia de masa del sistema. El proceso global de la velocidad de reacción se desarrolla por la siguiente serie de pasos:

Transferencia de masa de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, metanol y ésteres metílicos desde la fase dispersa de aceite a la interface aceite-metanol.

Transferencia de masa triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, metanol y ésteres metílicos de los triglicéridos de la interface al seno de la fase de metanol.

Reacción con el catalizador en el seno del metanol.

Por tanto se tienen las siguientes suposiciones para la reacción:

La mezcla de reacción se encuentra perfectamente mezclada, su distribución y concentración son uniformes para todo el volumen de reacción.

Al inicio de la reacción solo se tienen tres especies (metanol, aceite (triglicéridos) y cal viva calcinada), dos de ellas son fases inmiscibles: fase aceite y fase metanol. Pero conforme avanza la reacción se generan otras especies como son los monoglicéridos, diglicéridos, glicerol y los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs).

La cal viva calcinada presenta cierta afinidad a disolverse (poca), en metanol y nula en el aceite, por tanto el catalizador se encontrara presente exclusivamente en las gotas de metanol, por lo que la reacción se realizara en esta fase (metanol).

La contribución de la reacción debido a la catálisis homogénea por la lixiviación de la cal viva se considera insignificante si la carga de catalizador es mayor a 1% (w/w), basado en la masa de aceite, esta condición se cumple para este estudio por tanto en el modelo cinético no es considerada la contribución homogénea (Miladinovic et al., 2014), para el aceite de cártamo se determinó la lixiviación de la cal viva por ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente), la concentración de calcio y magnesio en el biodiesel producido fue de 143 y 2.66 mg/L respectivamente, y en el aceite de cártamo puro de 0 y 0.1 respectivamente; estos datos muestran la baja concentración presente en el aceite frente al catalizador de forma heterogénea, lo cual apoya la suposición hecha.

7. La reacción sobre el catalizador se realiza solo en la superficie del catalizador catalizador y no por difusión interna, esto debido a que en la sección de fisorción de nitrógeno (modelo BET), se encontró que el material es mesoporoso cuya anchura de poro media es de 20-500 Å (2-50 nm), con un radio de poro promedio de 21.08 Å (2.1 nm); y siendo el diámetro de las moléculas de triglicéridos de alrededor de 2 nm (Fernandez et al., 2007), y 5.8 nm 58 Å

(Alhassan et al., 2013), la difusión interna en mesoporos como estos minimizan los problemas de difusión para moléculas alquílicas de cadenas largas (Loterio et al., 2005), a esta misma conclusión llegó el grupo de Miladinovic, Granados y Veljković (Miladinovic et al., 2014; Granados et al., 2009; Veljković et al., 2009).

1. Tanto el CaO y MgO de la cal viva se consideran como un solo sitio activo (de acuerdo al punto 5 de la sección 3.3.2)
2. Se considera un modelo de transferencia de masa como el representado en la figura 12 (Modelo de gota de metanol en la fase de aceite para la transesterificación), debido a su consistencia teórica y experimental, más adelante se presenta la evidencia experimental de este modelo en este trabajo.
3. El coeficiente de transferencia de masa global de las gotas de metanol en el proceso de extracción líquido-líquido, no es propenso de ser afectado perjudicialmente por iones o contaminantes adsorbidos en la interfase metanol / aceite, esto debido a que el catalizador es heterogéneo y no presente las propiedades de iones como lo hacen los catalizadores homogéneos, por lo que no habrá un efecto de retraso en el gradiente de concentración de la interfase, no se considera una función por tanto que modifique la difusividad de Eddy.
4. Es razonable asumir que la resistencia a la transferencia de masa en la interfase (entre la fase líquida de metanol y la interfase aceite - metanol), es insignificante en comparación con la resistencia interfacial (entre el metanol – aceite), y debido al tamaño tan pequeño de las gotas de aproximadamente de 10 a 35.75  $\mu\text{m}$ , la concentración de las especies en el seno de las gotas de metanol se aproximará a las concentraciones interfaciales del metanol, por tanto se hace la suposición que la concentración en el seno del fluido es igual a la concentración interfacial del metanol. Esta suposición se apoyará del coeficiente local de transferencia de masa en el metanol en comparación del coeficiente en el aceite calculado a lo largo de este apartado.

Antes de mostrar el modelo propuesto es importante hacer las deducciones pertinentes para tener pleno conocimiento sobre las ecuaciones a resolver.

La rapidez de transferencia de masa de las especies (MT “Transferencia de masa”) en la fase de metanol y la rapidez de la reacción de transesterificación (R “Reacción”) en la fase de metanol se pueden expresar matemáticamente de la siguiente manera,

$$\frac{dc_{TG,M}}{dt}_{MT} = K_{c,TG,m} a(c^*_{TG,m} - c_{TG,m}(t)) \quad \text{Ecuación (6)}$$

$$\frac{dc_{TG,M}}{dt}_R = -f(k_1, c_{TG,m}(t)) \quad \text{Ecuación (7)}$$

Se dice que la rapidez de reacción es controlante cuando,

$$\frac{dc_{TG,M}}{dt}_{MT} > \frac{dc_{TG,M}}{dt}_R$$

Con los supuestos anteriores se utilizó el mecanismo de tipo ER (Eley-Rideal), de acuerdo al modelo de la sección 3.3.2. Para cada mecanismo, varias ecuaciones de velocidad de reacción se dedujeron en función del paso limitante.

El mecanismo ER fue establecido con el supuesto de que el metanol (M) se adsorbe en los sitios activos, seguido de una reacción superficial con un triglicérido libre (T), para formar un molécula de diglicérido adsorbido (DG), y una molécula ésteres de metilo libre (E), el diglicérido (DG) es entonces desorbido del sitio activo; seguido de esto otra molécula de metanol (M) se adsorbe en los sitios activos, seguido de una reacción superficial con un triglicérido libre (DG), para formar un molécula de monoglicérido adsorbido (MG) y una molécula ésteres de metilo libre (E), el monoglicérido (MG) es entonces desorbido del sitio activo, finalmente otra molécula de metanol (M) se adsorbe en los sitios activos, seguido de una reacción superficial con un monoglicérido libre (MG) para formar una molécula de glicerol adsorbido (G), y una molécula ésteres de metilo libre (E), el glicerol (G) es entonces desorbido del sitio activo. Todos estos pasos son reversibles. Por lo tanto, los pasos elementales y los modelos establecidos en consecuencia se presentan a continuación en la (tabla 39).

Tabla 39. Modelos cinéticos basados en un mecanismo tipo ER.

Paso	Modelo	Modelo Simplificado
$Me + * \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} Me^*$	$r_1 = \frac{k_1 Me - \frac{k_2 k_4 k_6 DE}{k_3 k_5 T}}{1 + \frac{k_4 k_6 DE}{k_3 k_5 T} + \frac{k_6 D}{k_5} + \frac{k_{10} M}{k_9} + \frac{k_{14} G}{k_{13}}}$	$r_1 = \frac{K_1 Me - K_2 \frac{DE}{T}}{1 + K_3 \frac{DE}{T} + K_4 D + K_5 M + K_6 G}$
$Me^* + T \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} D^* + E$	$r_2 = \frac{\frac{k_1 k_3}{k_2} MeT - \frac{k_4 k_6}{k_5} DE}{1 + \frac{k_1}{k_2} Me + \frac{k_6 D}{k_5} + \frac{k_{10} M}{k_9} + \frac{k_{14} G}{k_{13}}}$	$r_2 = \frac{K_1 MeT - K_2 DE}{1 + K_3 Me + K_4 D + K_5 M + K_6 G}$
$D^* \xrightleftharpoons[k_6]{k_5} D + *$	$r_3 = \frac{\frac{k_1 k_3 k_5}{k_2 k_4} \frac{MeT}{E} - k_6 D}{1 + \frac{k_1}{k_2} Me + \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \frac{MeT}{E} + \frac{k_{10} M}{k_9} + \frac{k_{14} G}{k_{13}}}$	$r_3 = \frac{K_1 \frac{MeT}{E} - K_2 D}{1 + K_3 Me + K_4 \frac{MeT}{E} + K_5 M + K_6 G}$
$Me + * \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} Me^*$	$r_4 = \frac{k_1 Me - \frac{k_2 k_8 k_{10} DE}{k_7 k_9 T}}{1 + \frac{k_8 k_{10} ME}{k_7 k_9 D} + \frac{k_6 D}{k_5} + \frac{k_{10} M}{k_9} + \frac{k_{14} G}{k_{13}}}$	$r_4 = \frac{K_1 Me - K_2 \frac{ME}{D}}{1 + K_3 \frac{ME}{D} + K_4 D + K_5 M + K_6 G}$
$Me^* + D \xrightleftharpoons[k_8]{k_7} Me^* + E$	$r_5 = \frac{\frac{k_1 k_7}{k_2} MeD - \frac{k_8 k_{10}}{k_9} ME}{1 + \frac{k_1}{k_2} Me + \frac{k_6 D}{k_5} + \frac{k_{10} M}{k_9} + \frac{k_{14} G}{k_{13}}}$	$r_5 = \frac{K_1 MeD - K_2 ME}{1 + K_3 Me + K_4 D + K_5 M + K_6 G}$
$M^* \xrightleftharpoons[k_{10}]{k_9} M + *$	$r_6 = \frac{\frac{k_1 k_7 k_9}{k_2 k_8} \frac{MeD}{E} - k_{10} M}{1 + \frac{k_1}{k_2} Me + \frac{k_6 D}{k_5} + \frac{k_1 k_7}{k_2 k_8} \frac{MeD}{E} + \frac{k_{14} G}{k_{13}}}$	$r_6 = \frac{K_1 \frac{MeD}{E} - K_2 M}{1 + K_3 Me + K_4 D + K_5 \frac{MeD}{E} + K_6 G}$
$Me + * \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} Me^*$	$r_7 = \frac{k_1 Me - \frac{k_2 k_{12} k_{14} GE}{k_{11} k_{13} M}}{1 + \frac{k_{12} k_{14} GE}{k_{11} k_{13} M} + \frac{k_6 D}{k_5} + \frac{k_{10} M}{k_9} + \frac{k_{14} G}{k_{13}}}$	$r_7 = \frac{K_1 Me - K_2 \frac{GE}{M}}{1 + K_3 \frac{GE}{M} + K_4 D + K_5 M + K_6 G}$
$Me^* + M \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{11}} G^* + F$	$r_8 = \frac{\frac{k_1 k_{11}}{k_2} MeM - \frac{k_{11} k_{14}}{k_{13}} GE}{1 + \frac{k_1}{k_2} Me + \frac{k_6 D}{k_5} + \frac{k_{10} M}{k_9} + \frac{k_{14} G}{k_{13}}}$	$r_8 = \frac{K_1 MeM - K_2 GE}{1 + K_3 Me + K_4 D + K_5 M + K_6 G}$
$G^* \xrightleftharpoons[k_{14}]{k_{13}} G + *$	$r_9 = \frac{\frac{k_1 k_{11} k_{13}}{k_2 k_{12}} \frac{MeM}{E} - k_{14} G}{1 + \frac{k_1}{k_2} Me + \frac{k_6 D}{k_5} + \frac{k_{10} M}{k_9} + \frac{k_1 k_{11}}{k_2 k_{12}} \frac{MeM}{E}}$	$r_9 = \frac{K_1 \frac{MeM}{E} - K_2 G}{1 + K_3 Me + K_4 D + K_5 M + K_6 \frac{MeM}{E}}$

Los balances de masa por tanto son:

Fase de metanol (Reacción)

$$\frac{dc_{TG,m}}{dt} = K_{c,TG,m} a(c_{TG,m}^* - c_{TG,m}) + r_{TG,m}$$

$$\frac{dc_{DG,m}}{dt} = K_{c,DG,m} a(c_{DG,m}^* - c_{DG,m}) + r_{DG,m}$$

$$\frac{dc_{MG,m}}{dt} = K_{c,MG,m}a(c_{MG,m}^* - c_{MG,m}) + r_{MG,m}$$

$$\frac{dc_{G,m}}{dt} = K_{c,G,m}a(c_{G,m}^* - c_{G,m}) + r_{G,m}$$

$$\frac{dc_{M,m}}{dt} = K_{c,M,m}a(c_{M,m} - c_{M,m}^*) + r_{M,m}$$

$$\frac{dc_{E,m}}{dt} = K_{c,ME,m}a(c_{E,m} - c_{E,m}^*) + r_{E,m}$$

Fase de aceite (No presenta reacción)

$$\frac{dc_{TG,o}}{dt} = K_{c,TG,o}a(c_{TG,o} - c_{TG,o}^*)$$

$$\frac{dc_{DG,o}}{dt} = K_{c,DG,o}a(c_{DG,o} - c_{DG,o}^*)$$

$$\frac{dc_{MG,o}}{dt} = K_{c,MG,o}a(c_{MG,o} - c_{MG,o}^*)$$

$$\frac{dc_{G,o}}{dt} = K_{c,G,o}a(c_{G,o}^* - c_{G,o})$$

$$\frac{dc_{M,o}}{dt} = K_{c,M,o}a(c_{M,o}^* - c_{M,o})$$

$$\frac{dc_{E,o}}{dt} = K_{c,ME,o}a(c_{E,o}^* - c_{E,o})$$

Donde el coeficiente de transferencia de masa está dado por el coeficiente de distribución y los coeficientes de transferencia de masa en la fase de metanol y aceite,

$$K_{c,x,m} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{c,x,m}} + \frac{D_{x,m/o}}{k_{c,x,o}}\right)} \quad \text{Ecuación (8)}$$

El coeficiente de distribución utilizado es el de la especie de mayor contenido en el aceite el cual fue determinado por la proporción de ácidos grasos en el aceite de canola (ver Tabla 21. Composición del aceite de canola), los coeficientes se muestran a continuación:

Tabla 40. Coeficientes de distribución representativos para el aceite de canola obtenidos del anexo A.1.6. (Likoazar et al., 2014)

Especie	Especie Representativa	Coeficiente de distribución a 50°C Log( $D_{x,m/o}$ )
Triglicéridos	OOL	-0.95
Diglicéridos	OL	-0.22
Monoglicéridos	O	0.47
Glicerol	Glicerol	1.71
Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos	MO	-0.75
Metanol	Metanol	1.43

Para la fase dispersa en estado estacionario el coeficiente de transferencia de masa en el metanol está dado por la ecuación de Newman para geometrías esféricas como es el caso de las gotas de metanol:

$$k_{c,x,m} = \frac{-d_{32}}{6t} \ln \left( \frac{6}{n^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( \frac{-4\pi^2 D C_e t}{d_{32}} \right) \right) \quad \text{Ecuación (9)}$$

Se tomó a  $n=8$  debido a que el efecto en la sumatoria a partir de 8 es insignificante.

$$d_{32} = 6 \frac{V_p}{A_p} \quad \text{Ecuación (10)}$$

Diámetro de Sauter ( $d_{32}$ ), el cual se obtuvo por adquisición de imagen digital con un promedio de 25 – 50 gotas, el análisis de los tamaños de gotas así como las imágenes se pueden ver en Anexos A.1.8 y A.1.9 los resultados se muestran a continuación:

Tabla 41. Diámetros promedio de Sauter de acuerdo a los análisis del anexo A.1.8.

Tiempo de reacción	Diámetro promedio ( $\mu\text{m}$ )
10 min	35.75
20 min	35.27
30 min	34.33
1 h	33.98
2 h	28.54
3 h	29.17
4 h	24.49
5 h	21.85

El diámetro promedio de las gotas de metanol disminuye conforme avanza la reacción, lo que coincide con el modelo de gotas propuesto para la transferencia de masa, siendo que esta resistencia disminuye conforme avanza la reacción debido a que el diámetro de las gotas disminuye y con ello la transferencia interna en la gota de metanol.

El coeficiente de difusión efectiva ( $DC_e$ ), se encuentra en función del coeficiente de difusividad molecular ( $DC_{xm}$ ), y el coeficiente de difusividad de Eddy ( $D_e$ ), descrito por Handlos y Baron (Handlos & Baron, 1957); de acuerdo a la suposición 9 el valor de  $\alpha=1$ .

$$DC_e = DC_{xm} + \alpha D_e \quad \text{Ecuación (11)}$$

$$D_e = \frac{dV_t}{2048 \left(1 + \frac{\mu_d}{\mu_c}\right)} \quad \text{Ecuación (12)}$$

Un cuerpo en caída libre, acelera debido a la gravedad pero la aceleración total es cada vez menor, debido a que la fuerza de rozamiento con su medio aumenta con la velocidad, con lo que ésta llega a ser cero, es decir, llega un momento en el que la fuerza de rozamiento es igual a la gravedad, y el objeto cae a velocidad constante, esta velocidad es la que se conoce como velocidad terminal ( $V_t$ ), para las gotas en un fluido si  $1000 < Re_p < 200.000$  (flujo turbulento), el coeficiente de

arrastre es  $C_D = 0.44$  (Zhang Lei et al., 2015) y la velocidad terminal sustituida con este valor de coeficiente de arrastre está dada por la siguiente fórmula,

$$V_t = 1.75 \sqrt{\frac{D_p^2 a_e (\rho_p - \rho)}{\mu}} \quad \text{Ecuación (13)}$$

Si el  $Re_p < 200,000$  (flujo turbulento), el coeficiente de arrastre es  $C_D = \frac{24}{Re_p} = \frac{24\mu}{\rho D_p u}$  (Ley de Stokes) y la velocidad terminal está dada por,

$$u = \frac{D_p^2 a_e (\rho_p - \rho)}{18\mu} \quad \text{Ecuación (14)}$$

La aceleración debida a una fuerza externa ( $a_e$ ), en el caso de un sistema donde no existe un agente impulsor externo es igual a la aceleración gravitacional “g”, sin embargo, la bomba en la columna genera un aumento en la velocidad y la reducción en el orificio por donde pasa el líquido a la entrada de la columna también genera un aumento de velocidad (aceleración), tomando en cuenta estas fuerzas impulsoras, la aceleración externa se calculará como a continuación se describe.

Velocidad final (salida del orificio), para un fluido incompresible de acuerdo a la ecuación de continuidad es,

$$v_f = v_1 \frac{A_1}{A_2} \quad \text{Ecuación (15)}$$

Donde  $v_1$  es la velocidad a la entrada del orificio (la aceleración debido al impulsor de la bomba centrífuga se encuentra implícita en esta velocidad), la aceleración estará dada por,

$$a_e = Q(v_f - v_0)/V_{tub} \quad \text{Ecuación (16)}$$

Donde  $Q$  es el flujo volumétrico,  $V_{tub}$  es el volumen en la sección de tubería desde la bomba hasta el orificio; y  $v_0$  es la velocidad inicial que para un sistema en reposo es igual a 0. La difusión molecular de una solución diluida en un sistema polar y no polar (aceite y metanol), dada por Siddiqi y Lucas (Siddiqi and Lucas, 1986):

$$DC^0_{xy} = \frac{9.89E - 8 V_{b,y}^{0.265} T}{V_{b,x}^{0.45} \mu_y^{0.907}} \quad \text{Ecuación (17)}$$

La difusividad de las mezclas concentradas se calculó por medio de la difusión en solución diluida utilizando la relación de Darken:

$$DC_{x,y} = (C_{x,y} V_{m,x} DC^0_{yx} + C_{y,y} V_{m,y} DC^0_{xy}) \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_x}{\partial \ln x_x} \right) \quad \text{Ecuación (18)}$$

Tabla 42. Derivada parcial del cociente del logaritmo natural del coeficiente de actividad y la fracción molar para las especies de la transesterificación, valores interpolados de los valores obtenidos por Dossin y colaboradores (2006).

<b>Especie</b>	<b>Especie Representativa</b>	$\frac{\partial \ln \gamma_x}{\partial \ln x_x}$
<b>Triglicéridos</b>	OOL	0.0318
<b>Diglicéridos</b>	OL	-0.0112
<b>Monoglicéridos</b>	O	-0.01323
<b>Glicerol</b>	Glicerol	-0.02201
<b>Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos</b>	MO	-0.0066
<b>Metanol</b>	Metanol	-0.0812

Para la fase continua de aceite donde se tienen a las gotas de metanol suspendidas el coeficiente de transferencia de masa local en el aceite se calcula con la siguiente relación propuesta por Ruby y Elgin (Ruby and Elgin, 1955),

$$k_{c,x,o} = 0.725 Re^{-0.43} Sc^{-0.58} V_t (1 - \phi_m) \quad \text{Ecuación (19)}$$

$$Re = \frac{\rho_o d_{32} V_t}{\mu_o} \quad \text{Ecuación (20)}$$

$$Sc = \frac{\mu_o}{\rho_o D_{x0}} \quad \text{Ecuación (21)}$$

Si en la interfase metanol-aceite existe un equilibrio de especies entonces se tiene un coeficiente de distribución ( $D_{x,m/o}$ ), el cual para una concentración diluida (el cual se cumple debido a que la concentración de alcohol en la fase de aceite es tan baja que es considerada diluida y de igual manera la de aceite en metanol), tiene un comportamiento lineal que se define como,

$$D_{x,m/o} = \frac{c_{x,m}}{c_{x,0}} \quad \text{Ecuación (22)}$$

Con lo que es posible calcular la concentración en la interfase del metanol y de acuerdo a la suposición no. 10, ésta es igual a la concentración en el seno de la gota de metanol, con lo descrito anteriormente fue posible calcular los coeficientes locales y globales de transferencia de masa, los cuales se muestran a continuación.

Tabla 43. Coeficientes de transferencia de masa para los triglicéridos (OOL), en la columna de contacto líquido-líquido-sólido.

Triglicéridos (OOL)

Tiempo	$k_{c,ool,m} \times 10^7$ (m/s)	$k_{c,ool,o} \times 10^6$ (m/s)	$K_{c,ool,m} \times 10^5$ (m/s)	$d_{32}$ (m)
10 min	5.30194	4.0811	3.63725	0.00003575
20 min	5.35818	4.1136	3.66624	0.00003527
30 min	5.45051	4.1155	3.66791	0.00003433
1 h	5.59605	4.626	4.12293	0.00003398
2 h	6.31289	7.4092	6.60349	0.00002854
3 h	6.24448	10.359	9.23291	0.00002917
4 h	6.97525	9.6033	8.55891	0.00002449
5 h	7.55709	9.4403	8.41366	0.00002185

Tabla 44. Coeficientes de transferencia de masa para los diglicéridos (OL), en la columna de contacto líquido-líquido-sólido.

Diglicéridos (OL)				
Tiempo	$k_{c,OL,m} \times 10^7$ (m/s)	$k_{c,OL,o} \times 10^5$ (m/s)	$K_{c,OL,m} \times 10^5$ (m/s)	$d_{32}$
10 min	6.31619	1.6842	2.79514	0.00003575
20 min	6.30849	1.6977	2.81743	0.00003527
30 min	6.34705	1.6984	2.81870	0.00003433
1 h	6.26733	1.9091	3.16837	0.00003398
2 h	7.30019	3.0578	5.07463	0.00002854
3 h	7.27390	4.2753	7.09528	0.00002917
4 h	8.20373	3.9632	6.57733	0.00002449
5 h	8.94137	3.8960	6.46571	0.00002185

Tabla 45. Coeficientes de transferencia de masa para los monoglicéridos (O), en la columna de contacto líquido-líquido-sólido.

Monoglicéridos (O)				
Tiempo	$k_{c,o,m} \times 10^7$ (m/s)	$k_{c,o,o} \times 10^5$ (m/s)	$K_{c,o,m} \times 10^6$ (m/s)	$d_{32}$
10 min	8.36394	1.4966	5.07102	0.00003575
20 min	8.34318	1.5085	5.11145	0.00003527
30 min	8.35333	1.5092	5.11377	0.00003433
1 h	7.79397	1.6964	5.74815	0.00003398
2 h	9.36076	2.7170	9.20654	0.00002854
3 h	9.53750	3.7989	12.8725	0.00002917
4 h	10.9520	3.5216	11.9328	0.00002449
5 h	12.0836	3.4618	11.7303	0.00002185

Tabla 46. Coeficientes de transferencia de masa para el glicerol (G), en la columna de contacto líquido-líquido.

Glicerol (G)				
Tiempo	$k_{c,G,m} \times 10^7$ (m/s)	$k_{c,G,o} \times 10^5$ (m/s)	$K_{c,G,m} \times 10^7$ (m/s)	$d_{32}$
10 min	7.15675	1.5344	2.99188	0.00003575
20 min	6.50022	1.5467	3.01573	0.00003527
30 min	5.81319	1.5474	3.01710	0.00003433
1 h	0.952302	1.7393	3.39138	0.00003398
2 h	-443.74	2.7858	5.43181	0.00002854
3 h	-212.66	3.8950	7.59468	0.00002917
4 h	-186.63	3.6107	7.04027	0.00002449
5 h	-98.663	3.5494	6.92080	0.00002185

Tabla 47. Coeficientes de transferencia de masa para los ésteres metílicos (MO), en la columna de contacto líquido-líquido.

Ésteres Metílicos (MO)				
Tiempo	$k_{c,MO,m} \times 10^7$ (m/s)	$k_{c,MO,o} \times 10^5$ (m/s)	$K_{c,MO,m}$ (m/s)	$d_{32}$
10 min	8.09511	1.5264	8.58383E-05	0.00003575
20 min	8.12699	1.5386	8.65225E-05	0.00003527
30 min	8.22546	1.5393	8.65618E-05	0.00003433
1 h	8.07754	1.7303	9.73001E-05	0.00003398
2 h	8.70728	2.7713	0.000155841	0.00002854
3 h	8.73623	3.8748	0.000217895	0.00002917
4 h	9.99144	3.5919	0.000201988	0.00002449
5 h	11.0266	3.5310	0.000198561	0.00002185

Tabla 48. Coeficientes de transferencia de masa para el metanol (MeOH), en la columna de contacto líquido-líquido-sólido.

Metanol (MeOH)

Tiempo	$k_{c,MeOH,m} \times 10^7$ (m/s)	$k_{c,MeOH,o} \times 10^5$ (m/s)	$K_{c,MeOH,m} \times 10^7$ (m/s)	$d_{32}$
10 min	-42.494	1.0473	3.89111	0.00003575
20 min	-29.829	1.0557	3.92213	0.00003527
30 min	-16.551	1.0561	3.92391	0.00003433
1 h	2.01898	1.1872	4.41069	0.00003398
2 h	6.66077	1.9014	7.06439	0.00002854
3 h	7.98931	2.6585	9.87733	0.00002917
4 h	9.28877	2.4644	9.15628	0.00002449
5 h	10.5885	2.4226	9.00090	0.00002185

Dentro de la fase de metanol (donde se lleva a cabo la reacción), la velocidad de generación de ésteres metílicos es la misma que para el consumo de metanol por lo tanto,

$$\frac{dc_{E,m}}{dt} = K_{c,ME,m}a(c_{E,m} - c^*_{E,m}) = K_{c,M,m}a(c_{M,m} - c^*_{M,m}) - \frac{dc_{M,m}}{dt} \quad \text{Ecuación (23)}$$

Del mismo modo dentro de la fase de metanol (donde se lleva a cabo la reacción), la velocidad de generación de ésteres metílicos está en función de la velocidad de consumo de los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{E,m}}{dt} &= K_{c,ME,m}a(c_{E,m} - c^*_{E,m}) \\ &= K_{c,TG,m}a(c^*_{TG,m} - c_{TG,m}) + K_{c,DG,m}a(c^*_{DG,m} - c_{DG,m}) \\ &+ K_{c,MG,m}a(c^*_{MG,m} - c_{MG,m}) - \frac{dc_{TG,m}}{dt} - \frac{dc_{DG,m}}{dt} \\ &- \frac{dc_{MG,m}}{dt} \quad \text{Ecuación (24)} \end{aligned}$$

Si se tiene esto en cuenta el desarrollo anteriormente descrito para el sistema de reacción (fase metanol), y las suposiciones para el sistema, es posible modificar las ecuaciones diferenciales de la siguiente forma,

Fase de metanol (Reacción),

$$\frac{dc_{TG,m}}{dt} = K_{c,TG,m}a(c_{TG,m}^* - c_{TG,m}) + r_{TG,m}$$

$$\frac{dc_{DG,m}}{dt} = K_{c,DG,m}a(c_{DG,m}^* - c_{DG,m}) + r_{DG,m}$$

$$\frac{dc_{MG,m}}{dt} = K_{c,MG,m}a(c_{MG,m}^* - c_{MG,m}) + r_{MG,m}$$

$$\frac{dc_{G,m}}{dt} = K_{c,G,m}a(c_{G,m}^* - c_{G,m}) + r_{G,m}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{E,m}}{dt} K_{c,M,m}a(c_{M,m} - c_{M,m}^*) &= r_{M,m} \\ &= K_{c,TG,m}a(c_{TG,m}^* - c_{TG,m}) + K_{c,DG,m}a(c_{DG,m}^* - c_{DG,m}) \\ &+ K_{c,MG,m}a(c_{MG,m}^* - c_{MG,m}) - \frac{dc_{TG,m}}{dt} - \frac{dc_{DG,m}}{dt} - \frac{dc_{MG,m}}{dt} \end{aligned}$$

Los coeficientes de transferencia de masa serán por consiguiente utilizados en este sistema de ecuaciones. Sin embargo no fue posible resolver este sistema debido a que no se cuantificaron los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, metanol y ésteres metílicos en la fase de metanol, por lo que se propone como un punto importante para un trabajo futuro.

Se determinaron algunas propiedades del producto final ésteres metílicos, utilizando ecuaciones para su predicción en base al perfil de ácidos grasos del aceite de canola (ver Tabla 49. Composición del aceite de canola), los resultados se muestran a continuación:

Tabla 49, Propiedades del biodiesel (ésteres metílicos), calculadas (Talebi A.F. et al., 2014) utilizando nomenclatura original en ingles.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
SFA (Saturated Fatty Acid)	6.79
MUFA (Mono Unsaturated Fatty Acid)	64.9
PUFA (Poly Unsaturated Fatty Acid)	28.25
DU (Degree of Unsaturation)	121.4
SV (Saponification Value)	199.459
IV (Iodine Value)	117.545
CN (Cetane number)	47.216
LCSF (Long Chain Saturated Factor)	1.439
CFPP (Cold Filter Plugging Point)	-11.956
CP (Cloud Point)	-2.42
PP (Pour Point)	-9.448
APE (Allylic Position Equivalent)	120.05
BAPE (Bis-Allelyc Position Equivalents)	36.99
OS (Oxidation Stability)	6.765
HHV (Higher Heating Value)	39.499
$\nu$ (Kinematic Viscosity mm <sup>2</sup> /s @ 40 °C)	3.799
$\rho$ (Density g/cm <sup>3</sup> @ 20 °C)	0.879

## Capítulo 4

### CONCLUSIONES

Este documento de tesis es el resultado del proceso de investigación en torno a la catálisis heterogénea de la reacción de transesterificación en dos tipos de reactores (de tanque agitado y una columna de contacto líquido-líquido-sólido utilizada como reactor); de acuerdo a los resultados obtenidos y explicados a lo largo de esta tesis es posible concluir los siguientes puntos:

- El tiempo de reacción para alcanzar un contenido de 95% (Porcentaje objetivo de la hipótesis) de ésteres metílicos de ácidos grasos tanto para la columna de contacto y el reactor STR escala laboratorio fue de 2 horas. Considerando que el volumen de reacción fue 24 veces mayor, se concluye que el proceso se realiza de manera más eficiente en la columna de contacto líquido-líquido-sólido que en el típico reactor de tanque agitado STR.
- Es más conveniente emplear cal viva calcinada que CaO grado reactivo.
- El mejor desempeño como catalizador de la cal viva calcinada comparada con el CaO grado reactivo se atribuye una mayor basicidad por la presencia de MgO.
- La cal viva calcinada no solamente es más económica que el CaO, sino también reduce la cantidad de metanol necesario para los resultados óptimos de la reacción.
- El aceite de canola favorece la producción de ésteres metílicos para la reacción que el aceite de cártamo.
- El orden de adición de los reactivos no es un factor determinante en el tiempo en el que se alcanza el máximo rendimiento de ésteres metílicos de ácidos grasos.
- La adición dosificada de los reactivos tiene un efecto negativo en la velocidad de reacción.

- El mayor porcentaje de ésteres métilicos de ácidos grasos con respecto al tiempo (5 h) en un reactor de tanque agitado (STR) se obtuvieron con las siguientes condiciones:

Relación molar metanol/aceite de cártamo= 6.

Relación molar metanol/aciete de canola= 9.

Orden de adición: metanol-catalizador combinado al inicio.

T= 323 ± 2 K.

Carga de catalizador= 8% (w/w).

- El mayor porcentaje de ésteres métilicos de ácidos grasos con respecto al tiempo (5 h) en la columna de contacto líquido-líquido-sólido se obtuvo con las siguientes condiciones:

Relación molar metanol/aceite de canola= 9.

Orden de adición: metanol-catalizador combinado al inicio.

T= 323 ± 2 K.

Velocidad de flujo: 4.3 L/min.

Carga de catalizador= 8% (w/w).

Diámetro del orificio= 4 mm.

- Se obtuvo un modelo cinético (Tabla 32 y 33, concordancia del 98.8%), basado en un mecanismo de tipo Eley-Rideal con reacción superficial siendo el paso limitante y una adsorción débil del glicerol en la reacción de transesterificación de canola y metanol grado reactivo en presencia de cal viva, el cual se muestra a continuación:

$$r = \frac{K'_1 e^{\frac{AE'_1}{RT}} TM - K'_2 e^{\frac{AE'_2}{RT}} EG}{1 + K'_3 e^{\frac{AE'_3}{RT}} M}$$

APENDICE A “ANEXOS”

Anexo A.1.0.

NORMAS PARA BIODIESEL  
(NORMAS DE LA CALIDAD DE LA UNIÓN EUROPEA)

Tabla 50. Normas Europeas para Biodiesel

Propiedad	Método	Límites		Unidades
		Min	Max	
Contenido de ésteres	EN 14103	96.5		% (m/m)
Densidad a 15°C	EN ISO 3675	860	900	Kg/m <sup>3</sup>
	EN ISO 12185			
Viscosidad cinemática a 40°C	EN ISO 3104	3.5	5.0	mm <sup>2</sup> /s
Punto Flash	EN ISO 3679	120		°C
Contenido de azufre	UNE-EN ISO 20846		10.0	mg/Kg
	UNE-EN ISO 20884			
Residuo carbonoso (10% dist. Residual)	EN ISO 10570		0.30	% (m/m)
Ceniza sulfatada	ISO 3987		0.02	% (m/m)
Contenido de agua	EN ISO 12937		500	mg/Kg
Contaminación total	EN 12662		24	mg/Kg
Estabilidad oxidativa a 110°C	EN 14112	6.0		H
Índice de acidez	EN 14104		0.5	mg KOH/g
Índice de Iodo	EN 14111		120	g Iodo/100 g
Contenido de Monoglicéridos	EN 14105		0.8	% (m/m)
Contenido de Diglicéridos	EN 14105		0.20	% (m/m)
Contenido de Triglicéridos	EN 14105		0.20	% (m/m)
Contenido de Ácido Linoleico	EN 14103		12	% (m/m)
Glicerol libre	EN 14105		0.02	% (m/m)
	EN14106			
Glicerol Total	EN 14105		0.25	% (m/m)
Contenido de Metanol	EN 14110		0.2	% (m/m)
Punto de obstrucción de filtros en frío	EN 116			
Punto de fluidez	ISO 3016		0	°C
Número de Cetano	EN ISO 5165		51	
Metales alcalinos (Na+K)	EN 14108		5.0	mg/Kg
	EN 14109			
Metales alcalinotérreos (Ca+Mg)	pr EN 14538		5.0	mg/Kg
Contenido de Fosforo	EN 14107		10.0	mg/Kg
Copper strip (3h, 50°C)	EN ISO 2160		1	
Valor de calentamiento	DIN 51900-1	35		MJ/Kg

A n e x o A . 1 . 1 .

NORMAS PARA BODIESEL

(AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM)

Tabla 51. Normas ASTM para Biodiesel

Property	ASTM	Limits	Units	Sample
Water & Sediment	D2709	0.05 max	% volume	<0.01
Viscosity at 40°C	D445	1.9-6.0	mm <sup>2</sup> /sec	3.708
Sulfated Ash	D874	0.02 max	% mass	<0.001
Copper strip corrosion	D130	No. 3 max		1a
Cetane number	D613	47 min		54.1
Carbon residue	D4530	0.05 max	% mass	0.0133
Phosphorous content	D4951	10 max	ppm	<5
Sulfur content	D5453		ppm	1
Ca	D7111	Ca+Mg 5 ppm max	ppm, ppb	<100 ppb
Mg		Ca+Mg 5 ppm max	ppm, ppb	<100 ppb
K		Na+K 5 ppm max	ppm, ppb	<1 ppm
Na		Na+K 5 ppm max	ppm, ppb	<1 ppm
Free glycerin	D6584	0.02 max	% mass	<0.005
Total glycerin		0.24 max	% mass	<0.05
Monoglyceride			% mass	not detected
Diglyceride			% mass	not detected
Triglyceride			% mass	not detected
Inflection point	D664		mg KOH/g	0.21
Flash point	D93	130 min	deg C	167.8
Cloud point	D2500		deg C	4
Distillation IBP	D1160		deg C	306
Distillation 5% AET			deg C	318
Distillation 10% AET			deg C	322
Distillation 20% AET			deg C	324
Distillation 30% AET			deg C	328
Distillation 40% AET			deg C	330
Distillation 50% AET			deg C	334
Distillation 60% AET			deg C	336
Distillation 70% AET			deg C	340
Distillation 80% AET			deg C	345
Distillation 90% AET		360	deg C	354
Distillation 95% AET			deg C	363
Distillation FBP			deg C	372
Oxidation stability-Rancimat Run 1	EN14112	3	hours	0.1
Run 2			hours	0.2
Average			hours	0.2

A n e x o A . 1 . 2

TABLA DE DENSIDADES METANOL / GLICEROL (ASPEN)

Tabla 52. Densidad y viscosidad de Metanol y Glicerol (Aspen), método NRTL.  
Generadas utilizando software Aspen Plus Version 11.1, Presión: 558 mmHg

TEMPERATURA (°C)	DENSIDAD METANOL (g/cc)	VISCOCIDAD METANOL (cP)	DENSIDAD GLICEROL (g/cc)
0	0.8129429	0.7773505	1.274066
2	0.811122	0.752479	1.2728
4	0.8092935	0.7288244	1.271531
6	0.8074575	0.706312	1.270261
8	0.8056138	0.6848729	1.268988
10	0.8037623	0.6644428	1.267713
12	0.8019029	0.6449622	1.266435
14	0.8000355	0.6263756	1.265156
16	0.79816	0.6086314	1.263874
18	0.7962762	0.5916815	1.26259
20	0.7943841	0.5754813	1.261304
22	0.7924835	0.5599888	1.260015
24	0.7905742	0.545165	1.258724
26	0.7886562	0.5309735	1.257431
28	0.7867294	0.5173801	1.256135
30	0.7847935	0.504353	1.254838
32	0.7828484	0.4918623	1.253537
34	0.7808941	0.47988	1.252235
36	0.7789303	0.4683798	1.25093
38	0.7769569	0.4573372	1.249622
40	0.7749737	0.446729	1.248312
42	0.7729806	0.4365334	1.247
44	0.7709774	0.4267301	1.245686
46	0.768964	0.4172998	1.244368
48	0.7669402	0.4082245	1.243049
50	0.7649058	0.3994871	1.241727
52	0.7628606	0.3910716	1.240402
54	0.7608044	0.3829628	1.239075
55	0.7597721	0.3751465	1.23841
56	0.758737	0.3676092	1.237745
58	0.7566583	0.3603382	1.236413
60	0.7545681	0.7773505	1.235078

A n e x o A . 1 . 3

TABLA DE DENSIDAD ÉSTERES METÍLICOS Y ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS

Densidad Experimental Kg/m<sup>3</sup>, para -etil y -metil ésteres:

T/K	Etil				Metil					
	Linoleato C18:2	Linolenato C18:3	Araquidato C20:0	Palmitolea to C16:1	Linolenato C18:3	Araquidato C20:0	Gadoleat o C20:1	Behenat o C22:0	Erucato C22:1	Lignocerat o C24:0
278.15	893.8	904.6	-	880.4	913.2	-	884.8	-	881.6	-
283.15	890	900.8	-	876.6	909.5	-	881.1	-	877.9	-
288.15	886.3	897	-	872.8	905.7	-	877.5	-	874.3	-
293.15	882.6	893.3	-	869	901.9	-	873.8	-	870.7	-
298.15	878.8	889.5	-	865.2	898.2	-	870.2	-	867.1	-
303.15	875.2	885.8	-	861.4	894.5	-	866.6	-	863.6	-
308.15	871.5	882	-	857.6	890.7	-	863	-	860	-
313.15	867.8	878.3	-	853.8	887	-	859.5	-	856.5	-
318.15	864.2	874.6	841.2	850	883.3	-	855.9	-	853	-
323.15	860.6	870.9	837.7	846.3	879.6	842.3	852.3	-	849.4	-
328.15	856.9	867.2	834.1	842.5	876	838.7	848.8	-	845.9	-
333.15	853.3	863.5	830.5	838.7	872.3	834.9	845.2	834.5	842.4	-
338.15	849.7	859.9	827	834.9	868.6	831.4	841.7	831	839	830.5
343.15	846	856.2	823.5	831.1	864.9	827.8	838.2	827.5	835.5	827.1
348.15	842.4	852.5	820	827.3	861.2	824.3	834.6	824.1	832	823.7
353.15	838.8	848.9	816.6	823.5	857.6	820.8	831.1	820.6	828.6	820.3
358.15	835.2	845.3	813.2	819.8	853.9	817.3	827.6	817.2	825.1	816.9
363.15	831.6	841.6	809.7	816	850.3	813.8	824.1	813.7	821.7	813.5
368.15	-	838	806.1	-	-	810.4	820.7	810.3	-	810.1
373.15	-	834.5	802.4	-	-	807	817.3	806.9	-	806.8

Tabla 53. Densidad de Ésteres Alquílicos de ácidos grasos

(Pratas et al., 2011)

PROPIEDADES CRÍTICAS, DENSIDAD Y COEFICIENTES DE RACKETT PARA  
ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS

Tabla 54. Propiedades Críticas de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos  
(Sales et al., 2010)

Éster Metílico de Ácido Graso	$T_c$ (K)	$P_c$ (Bar)	$V_c$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$Z_{RA}$
<b>C9:0</b>	580.31	23.07	561.0	0.25938
<b>C11:0</b>	625.53	19.36	672.5	0.25124
<b>C13:0</b>	661.69	16.52	784.1	0.24397
<b>C15:0</b>	691.81	14.31	895.6	0.23757
<b>C17:0</b>	717.63	12.55	1007.1	0.23154
<b>C19:0</b>	740.23	11.12	1118.6	0.22559
<b>C19:1</b>	738.21	10.89	1108.1	0.22134
<b>C19:2</b>	736.16	10.67	1097.6	0.21606
<b>C19:3</b>	734.09	10.46	1087.2	0.21261
<b>C19:1(OH)</b>	759.83	11.41	1115.1	0.22413

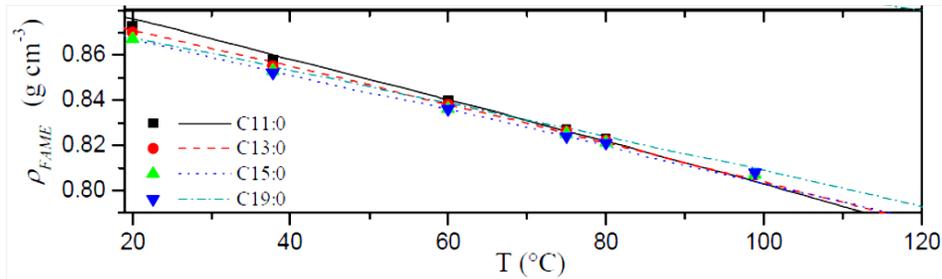


Figura 25. Propiedades Críticas de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos  
(Sales et al., 2010)

Anexo A.1.5

PUNTOS DE EBULLICIÓN, VOLÚMENES MOLARES EN EL PUNTO DE EBULLICIÓN, VOLÚMENES MOLARES Y VISCOSIDADES EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA LAS ESPECIES DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

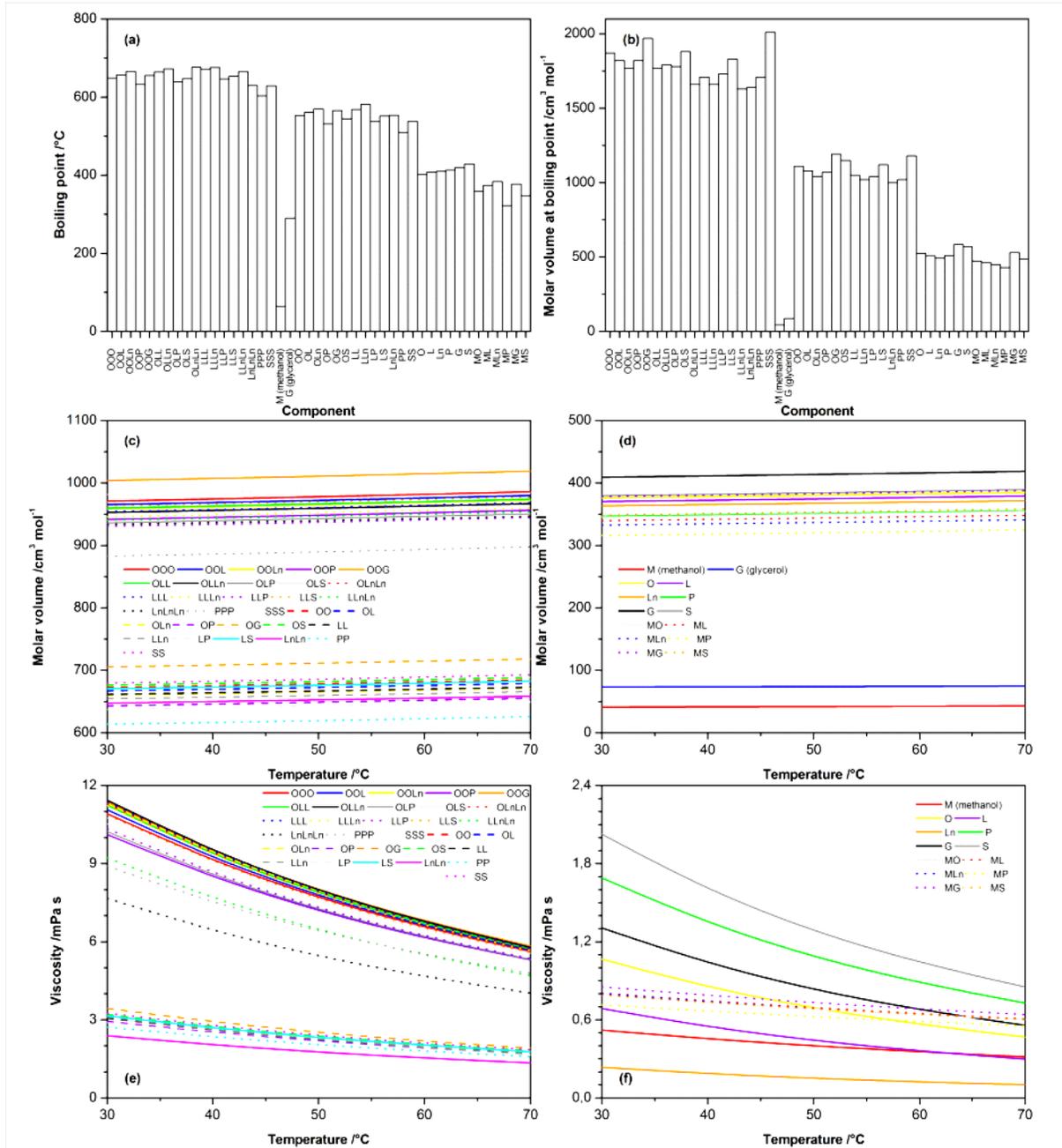


Figura 26. Propiedades para las especies de la reacción de transesterificación

A n e x o A . 1 . 6 .

COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN METANOL/ACEITE DE CANOLA POR ESPECIES  
Y A DIFERENTES TEMPERATURAS

Tabla 55. Coeficientes de distribución para las especies de transesterificación (Likozar et al., 2014)

Component	Temperature (°C)				
	30	40	50	60	70
OOO	-1.43	-1.45	-1.45	-1.45	-1.44
OOL	-1.27	-1.11	-0.95	-0.80	-0.67
OOLn	-1.06	-0.70	-0.33	0.0150	0.34
OOP	-1.64	-1.83	-1.96	-2.06	-2.14
OOG	-1.52	-1.51	-1.48	-1.46	-1.49
OIL	-1.05	-0.68	-0.32	0.0322	0.36
OILn	-0.79	-0.19	0.20	0.36	0.52
OLP	-1.32	-1.38	-1.41	-1.44	-1.46
OLS	-1.41	-1.44	-1.45	-1.46	-1.46
OLnLn	-0.48	0.17	0.32	0.46	0.59
LLL	-0.78	-0.18	0.21	0.37	0.52
LLLn	-0.47	0.18	0.33	0.47	0.60
LLP	-1.16	-1.04	-0.92	-0.81	-0.72
LLS	-1.25	-1.10	-0.95	-0.81	-0.70
LLnLn	-0.11	0.37	0.51	0.63	0.74
LnLnLn	0.29	0.62	0.74	0.85	0.94
PPP	-2.38	-2.68	-2.88	-3.01	-3.09
SSS	-2.96	-3.20	-3.32	-3.47	-3.59
M (methanol)	1.38	1.41	1.43	1.44	1.44
G (glycerol)	1.87	1.77	1.71	1.65	1.59
OO	-0.87	-0.65	-0.41	-0.17	-0.0441
OL	-0.77	-0.43	-0.22	-0.14	-0.0591
OLn	-0.62	-0.24	-0.16	-0.0897	-0.0219
OP	-0.91	-0.81	-0.70	-0.60	-0.49
OG	-1.01	-0.75	-0.48	-0.21	-0.0865
OS	-1.12	-1.00	-0.87	-0.74	-0.62
LL	-0.61	-0.23	-0.15	-0.0786	-0.0106
LLn	-0.41	-0.11	-0.0398	0.0262	0.0854
LP	-0.72	-0.53	-0.34	-0.14	0.0272
LS	-0.86	-0.65	-0.42	-0.19	-0.020
LnLn	-0.16	0.0541	0.12	0.18	0.23
PP	-1.10	-1.07	-1.04	-1.01	-0.97
SS	-1.53	-1.47	-1.40	-1.33	-1.27
O	0.33	0.46	0.47	0.47	0.47
L	0.38	0.48	0.49	0.50	0.51
Ln	0.49	0.56	0.57	0.57	0.58
P	0.44	0.57	0.56	0.56	0.56
G	0.16	0.32	0.34	0.35	0.37
S	0.22	0.37	0.38	0.39	0.40
MO	-0.55	-0.67	-0.75	-0.80	-0.82
ML	-0.45	-0.54	-0.61	-0.65	-0.68
MLn	-0.34	-0.41	-0.46	-0.49	-0.51
MP	-0.52	-0.62	-0.68	-0.72	-0.74
MG	-0.76	-0.89	-0.98	-1.03	-1.05
MS	-0.72	-0.84	-0.92	-0.96	-0.98

Anexo A.1.7.

CROMATOGRAMA TÍPICO DE ÉSTERES METÍLICOS UTILIZANDO ACEITE DE CÁRTAMO

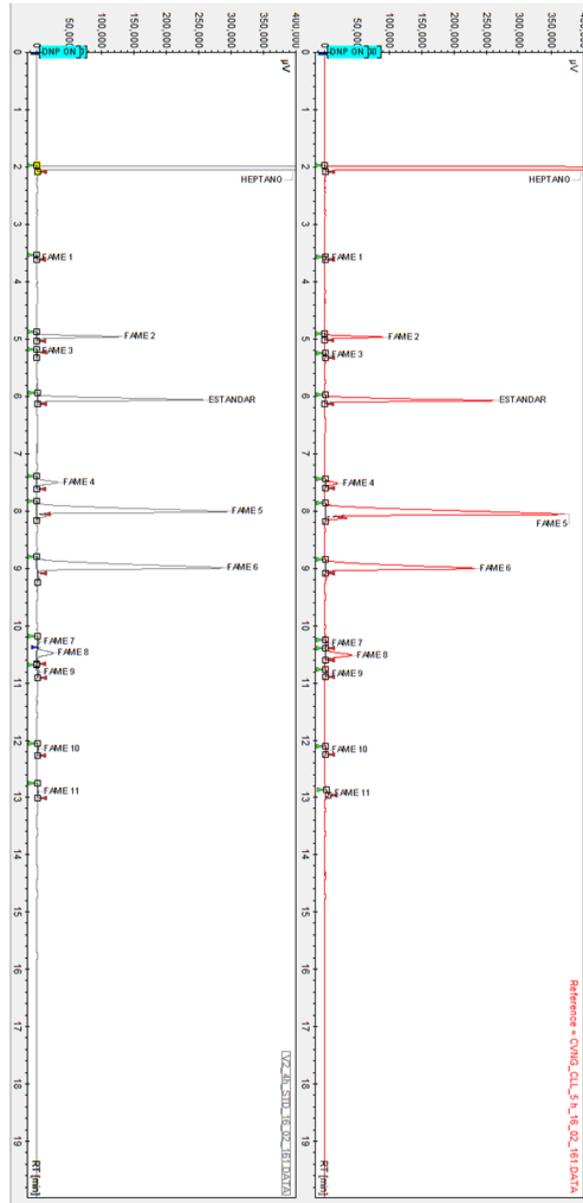


Figura 25. Cromatograma de 5 h de reacción de los ésteres metílicos utilizando aceite de cártamo.

GAUSIANAS DE LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE SAUTER DE LAS GOTAS DE METANOL

10 min de reacción

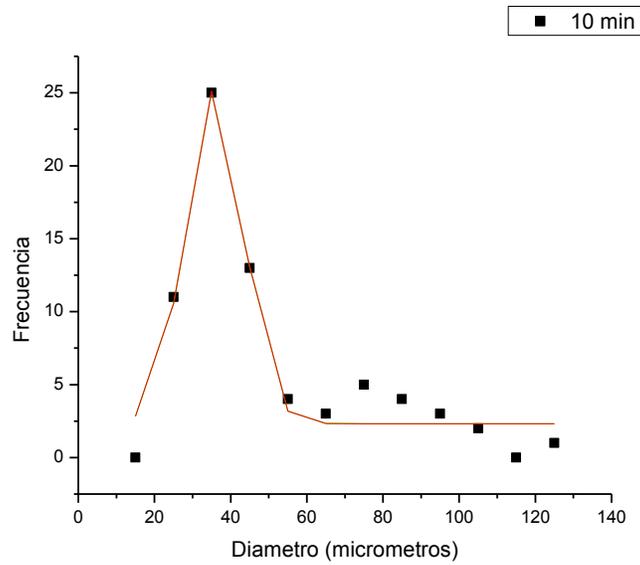


Figura 28. Distribución de diámetro de Sauter a los 10 min de reacción.

---

Parameters	Value	Error
y0	2.3208608273171	0.64365046678947
xc1	35.750322868258	0.76816250778991
w1	15.044247183618	1.4083143129316
A1	431.53974213009	43.815089734969

---

Peaks

---

Area	Center	Width	Height	
1	431.53974213009	35.750322868258	15.044247183618	22.887080584092

---

Statistics

---

DF 8  
COD (R<sup>2</sup>), 0.95301283522474  
ReducedChiSq 3.3767130185889

**20 min de reacción**

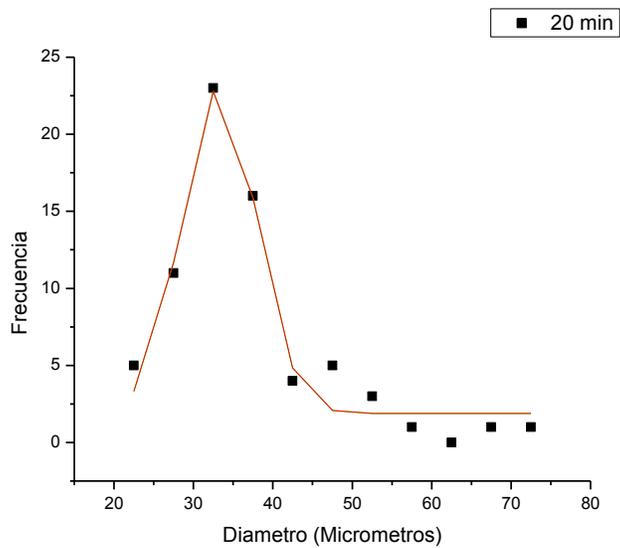


Figura 29. Distribución de diámetro de Sauter a los 20 min de reacción.

---

Parameters	Value	Error
y0	1.8840961757464	0.67374586917258
xc1	35.274723727749	0.40576419203996
w1	9.2881828330765	0.89362419637614
A1	246.71046208629	24.763525617406

---

Peaks

---

Area	Center	Width	Height
246.71046208629	33.274723727749	9.2881828330765	21.193216393867

---

Statistics

---

DF	7
COD (R <sup>2</sup> ),	0.96346063646369
ReducedChiSq	2.8111583063521

**30 min de reacción**

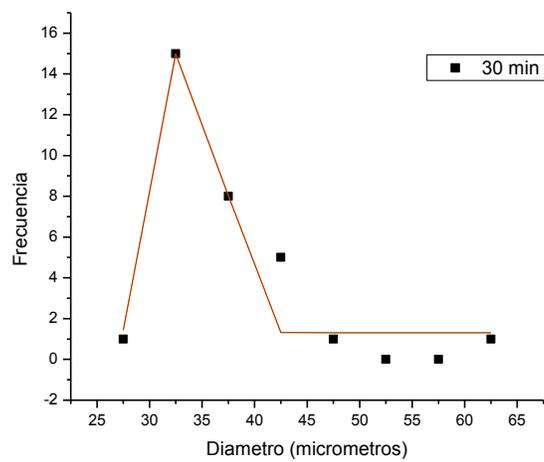


Figura 30. Distribución de diámetro de Sauter a los 30 min de reacción.

Parameters	Value	Error
y0	1.3073494973501	0.9537600373333
xc1	34.339297659574	2.2095362786716
w1	4.3103235899952	7.2523951957073
A1	106.372620492	44.307362226326

Peaks

Area	Center	Width	Height
106.372620492	34.339297659574	4.3103235899952	19.690649625404

Statistics

DF	4
COD (R <sup>2</sup> ),	0.91201763643375
ReducedChiSq	4.3303819567764

**1 h de reacción**

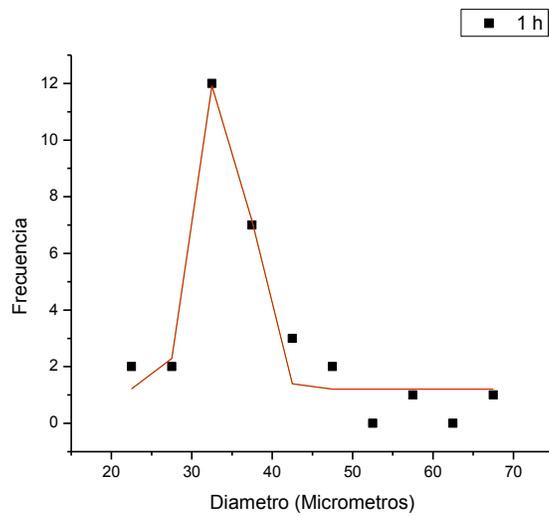


Figura 31. Distribución de diámetro de Sauter a 1 h de reacción.

---

Parameters	Value	Error
y0	1.2076204476779	0.42020029635562
xc1	33.978528102127	0.45276095277811
w1	5.8911470623307	1.1311330366988
A1	89.67277348482	12.204831626492

---

Peaks

---

Area	Center	Width	Height
89.67277348482	33.978528102127	5.8911470623307	12.145091733562

---

Statistics

---

DF	6
COD (R <sup>2</sup> ),	0.94487402438605
ReducedChiSq	1.157645487893

---

**2 h de reacción**

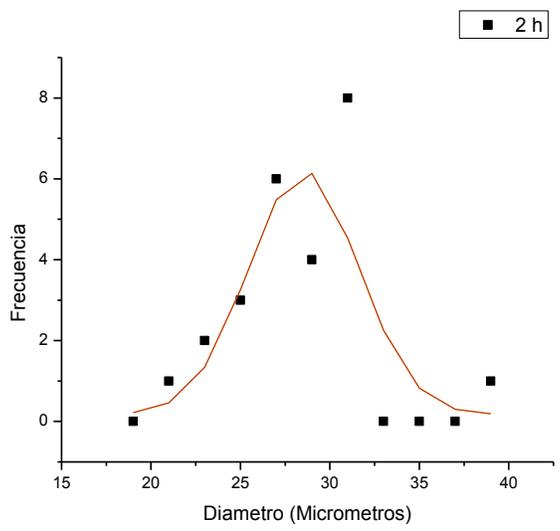


Figura 32. Distribución de diámetro de Sauter a 2 h de reacción.

---

Parameters	Value	Error
y0	0.17230870584739	1.0875160987641
xc1	28.540664884358	0.80947666165803
w1	6.1161083641022	2.2390456921283
A1	46.222822340258	20.569502105776

---

Peaks

---

Area	Center	Width	Height
46.222822340258	28.540664884358	6.1161083641022	6.0300560595838

---

Statistics

---

DF	7
COD (R <sup>2</sup> ),	0.67422492965383
ReducedChiSq	3.4523695766555

---

**3 h de reacción**

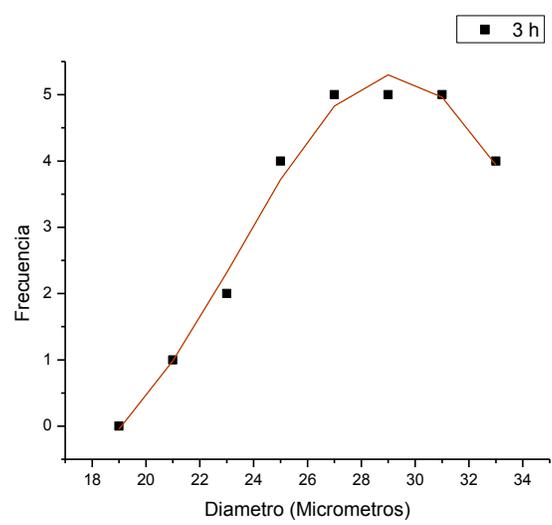


Figura 33. Distribución de diámetro de Sauter a 3 h de reacción.

---

Parameters	Value	Error
y0	-1.3959219373284	0.97568046362825
xc1	29.170182880851	0.24796388654254
w1	11.360291121396	1.6601717164547
A1	95.347809671722	26.098745361856

---

Peaks

---

Area	Center	Width	Height
95.347809671722	29.170182880851	11.360291121396	6.6967073669578

---

Statistics

---

DF	4
COD (R <sup>2</sup> ),	0.98892521539828
ReducedChiSq	0.076139144136796

---

**4 h de reacción**

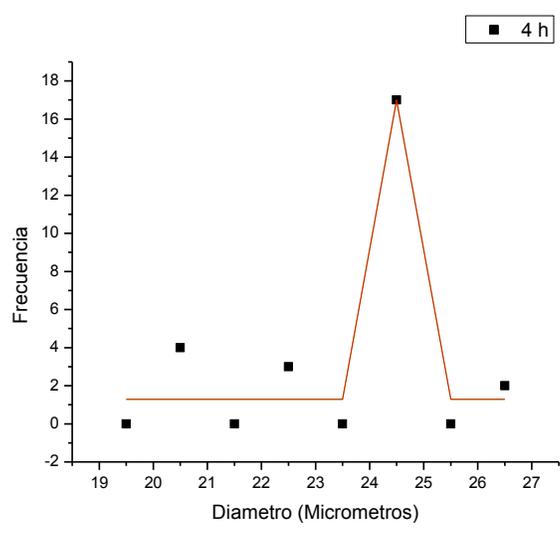


Figura 34. Distribución de diámetro de Sauter a 4 h de reacción.

---

Parameters	Value	Error
y0	1.2857139142797	0.93349018038971
xc1	24.489583588624	111197.88062658
w1	0.33896738458134	43628.712429168
A1	6.6883669459539	725066.33695804

---

Peaks

---

Area	Center	Width	Height
6.6883669459539	24.489583588624	0.33896738458134	15.743534528409

---

Statistics

---

DF	4
COD (R <sup>2</sup> ),	0.92535942606505
ReducedChiSq	4.3571435034526

---

**5 h de reacción**

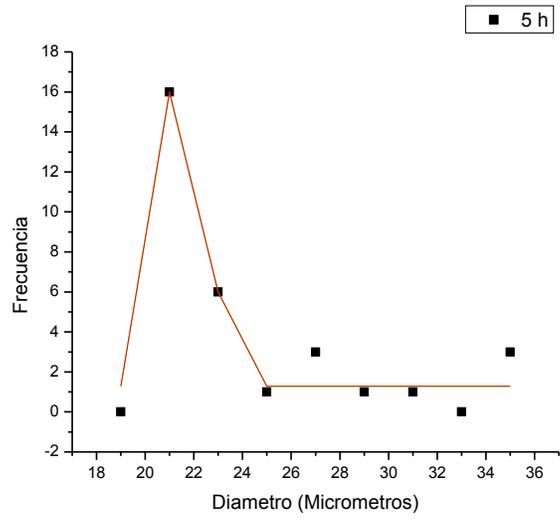


Figura 35. Distribución de diámetro de Sauter a 5 h de reacción.

Parameters	Value	Error
y0	1.2857147111249	0.56370804854027
xc1	21.84938704664	1185.5820229194
w1	1.028876086199	4049.5232340463
A1	74.15139990893	785924.57739688

#### Peaks

Area	Center	Width	Height
74.15139990893	21.84938704664	1.028876086199	57.503773236509

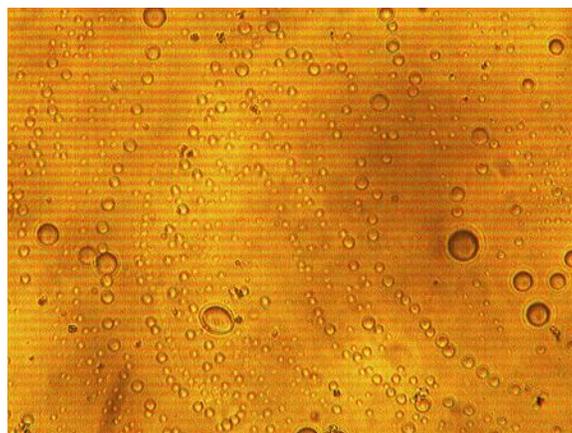
#### Statistics

DF	5
COD (R <sup>2</sup> ),	0.95427939834184
ReducedChiSq	1.8857208150564

A n e x o A . 1 . 9

IMÁGENES DIGITALES DE LAS GOTAS DE METANOL

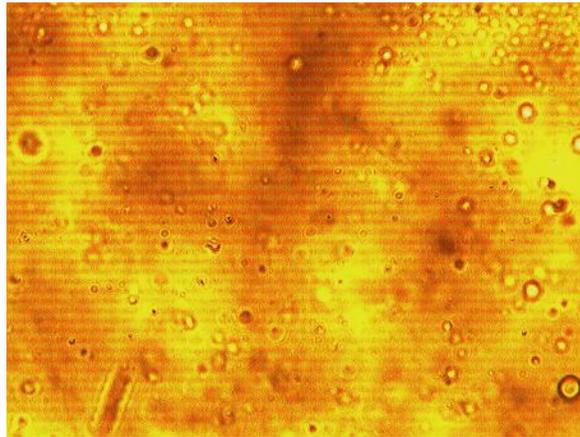
Tiempo: 10 min de reacción



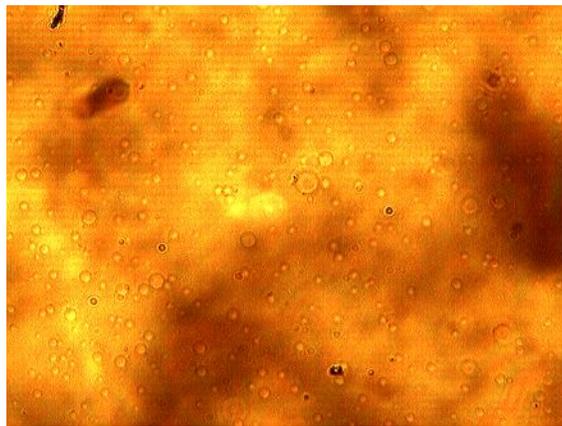
Tiempo: 20 min de reacción



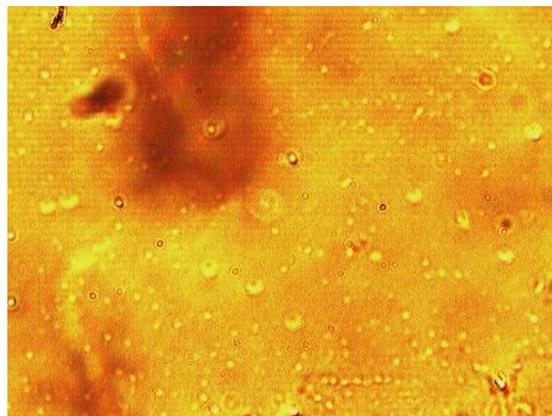
Tiempo: 30 min de reacción



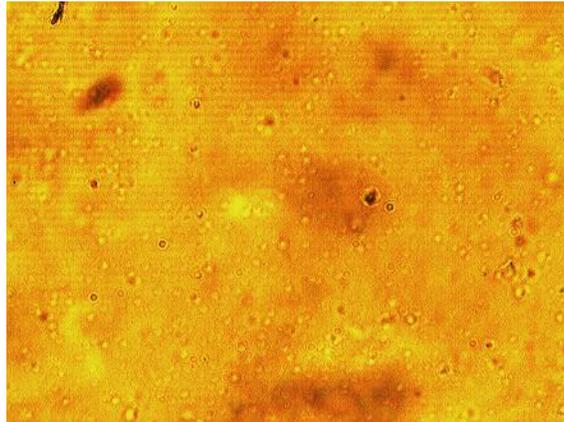
Tiempo: 1 h de reacción



Tiempo: 2 h de reacción



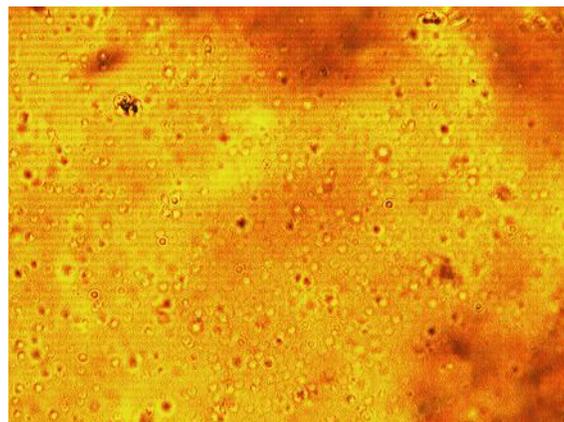
Tiempo: 3 h de reacción



Tiempo: 4 h de reacción



Tiempo: 5 h de reacción



FÓRMULAS

**Cálculo del peso molecular promedio de los triglicéridos (aceite), diglicéridos, monoglicéridos, ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME's), y ácidos grasos.**

Una cadena de ácido graso saturado con 'n' número de carbonos tendrá una estructura química de  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{n-2}\text{-COOH}$ . Una vez que se conoce el perfil de ácidos grasos del aceite, se puede calcular el peso molecular promedio del aceite. El peso molecular de un único ácido graso se puede calcular como:

$$MW_i = 14.027 * C - 2.016 * d + 31.998 \quad \text{Ecuación (25)}$$

Donde, "C" es el número de átomos de carbono y 'd' es el número de dobles enlaces. El peso molecular promedio de la mezcla de ácidos grasos  $\langle M \rangle$  se puede calcular dividiendo la suma de todos los pesos de ácidos grasos reportados entre los moles totales en la mezcla.

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{i=1}^j f_i}{\sum_{i=1}^j \left( \frac{f_i}{MW_i} \right)} \quad \text{Ecuación (26)}$$

donde,  $f_i$  es la fracción en peso de un ácido graso no enlazado. El peso molecular del triglicérido (aceite "MW<sub>T</sub>"), que contiene tres ácidos grasos se puede calcular como:

$$MW_T = 3 * \langle M \rangle + 38.049 \quad \text{Ecuación (27)}$$

donde, 38.049 es el peso del esqueleto de glicerol.

El peso molecular de los diglicéridos ( $MW_D$ ), se puede calcular como:

$$MW_D = 2 * \langle M \rangle + 56.06 \quad \text{Ecuación (28)}$$

donde, 56.06 es el peso del esqueleto de glicerol.

El peso molecular de los monoglicéridos ( $MW_m$ ), se puede calcular como:

$$MW_m = 1 * \langle M \rangle + 74.08 \quad \text{Ecuación (29)}$$

donde, 74.08 es el peso del esqueleto de glicerol.

El peso molecular de los ésteres metílicos de ácidos grasos FAME's ( $MW_{FAME}$ ), se puede calcular como:

$$MW_{FAME} = 1 * \langle M \rangle + 14.03 \quad \text{Ecuación (30)}$$

donde, 14.03 es el peso del esqueleto del metil.

### Calcúlo de la densidad de ésteres metílicos de ácidos grasos

Se utilizó el método de Rackett modificado por Spencer y Danner (este método se recomienda para la predicción de densidad de hidrocarburos puros, líquidos orgánicos y mezclas), la ecuación modificada es la siguiente:

$$\rho_m = \frac{1}{V_m} \sum_{i=1}^c x_i M_i \quad \text{Ecuación (31),}$$

$$V_m = \frac{T_c}{P_c} \cdot R \cdot Z_{RA,m}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad \text{Ecuación (32)}$$

$$T_c = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{ci} V_{cj} (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}) / V_{cm}^2 \quad \text{Ecuación (33)}$$

$$k_{ij} = A_{ij} + B_{ij}T + C_{ij}T^2 \quad \text{Ecuación (34)}$$

$$\frac{T_c}{P_c} = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad \text{Ecuación (35)}$$

$$Z_m^{RA} = \sum_i x_i Z_i^{RA} \quad \text{Ecuación (36)}$$

$$V_{cm} = \sum_i x_i V_{ci} \quad \text{Ecuación (37)}$$

$$T_r = T/T_c \quad \text{Ecuación (38)}$$

Nomenclatura

$$\rho_m = \text{Densidad de la mezcla} \frac{\text{g mol}}{\text{cm}^3}$$

$$V_m = \text{Volumen de la mezcla} \frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}$$

$x_i$  = Fracción molar para el "i" componente

$Z_i^{RA}$  = Parametro de Rackett para el "i" componente

**Calcúlo del índice de saponificación "SV" e índice de Iodo "IV"** (Talebi A.F. et al., 2014)

$$SV = \sum \frac{(560 * N)}{M} \quad \text{Ecuación (39)}$$

$$IV = \sum (254 * D * N) / M \quad \text{Ecuación (40)}$$

Donde (D), es el número de enlaces dobles de los ácidos grasos y (M), es el peso molecular de los ésteres, y N es el porcentaje particular de ésteres en una muestra de aceite.

**Calcúlo del número de cetano “CN”** (Talebi A.F. et al., 2014)

$$CN = 46.3 + \left( \frac{5.458}{SV} \right) - (0.225 * IV) \quad \text{Ecuación (41)}$$

Donde (SV), es el índice de saponificación y (IV), es el índice de Iodo.

**Calcúlo de los equivalentes en posición alilica “APE” y de los equivalentes en posición bis-alilica “BAPE”** (Talebi A.F. et al., 2014)

$$APE = \sum (ap_n \times A_m) \quad \text{Ecuación (42)}$$

$$BAPE = \sum (bp_n \times A_m) \quad \text{Ecuación (43)}$$

Donde ( $ap_n$ ), y ( $bp_n$ ), son el número de posiciones allicas y bis-allicas en un ácido graso específico y ( $A_m$ ), es el porcentaje en masa de cada ácido graso en la mezcla.

**Calcúlo del factor de saturación en cadenas largas “LCSF” y del punto de obstrucción de filtros en frio “CFPP”** (Talebi A.F. et al., 2014)

$$LCSF = (0.1 \times C_{16}) + (0.5 \times C_{18}) + (1 \times C_{20}) + (1.5 \times C_{22}) \quad \text{Ecuación (44)}$$

$$BAPE = \sum (bp_n \times A_m) \quad \text{Ecuación (45)}$$

**Ecuación para el cálculo del contenido de ésteres metílicos por cromatografía de gases (UNE-EN-14103)**

$$C_{FAMES} = \left( \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \right) \left( \frac{C_{EI} * V_{EI}}{m} \right) 100 \quad \text{Ecuación (46)}$$

Donde:

$\sum A$  = Área total de los picos en el cromatograma desde  $c_{14}$  a  $c_{24:1}$

$A_{EI}$  = Área del pico en el cromatograma para el heptadecanoato de metilo

$C_{EI}$  = Concentración de la disolución de heptadecanoato de metilo  $\left(\frac{mg}{mL}\right)$

$V_{EI}$  = Volumen de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada (mL)

$m$  = masa de muestra (mg)

**Ecuación para el cálculo del contenido de monoglicéridos por cromatografía de gases (UNE-EN-14105),**

El porcentaje de monoglicéridos se obtiene a partir de una curva de calibración

$$\% \frac{m_1}{m_2} = \left( a * \sum A_m + b \right) \left( \frac{100\%}{m_2} \right) \quad \text{Ecuación (47)}$$

Donde:

$m_1$  = masa de monoglicéridos en la muestra leída (mg),

$m_2$  = masa de la muestra de biodiesel (mg),

$a$  = constante obtenida de la curva de calibración  $\left(\frac{mg}{\mu V * min}\right)$

$$\sum A_m = \text{suma de todas las áreas de los picos de monoglicéridos}$$

$b = \text{constante obtenida de la curva de calibración (mg)}$

**Ecuación para el cálculo del contenido de diglicéridos por cromatografía de gases (UNE-EN-14105),**

El porcentaje de diglicéridos se obtiene a partir de una curva de calibración

$$\% \frac{m_1}{m_2} = \left( a * \sum A_D + b \right) \left( \frac{100\%}{m_2} \right) \quad \text{Ecuación (48)}$$

Donde:

$m_1 = \text{masa de monoglicéridos en la muestra leída (mg)},$

$m_2 = \text{masa de la muestra de biodiesel (mg)},$

$a = \text{constante obtenida de la curva de calibración } \left( \frac{\text{mg}}{\mu\text{V} * \text{min}} \right)$

$\sum A_D = \text{suma de todas las áreas de los picos de diglicéridos}$

$b = \text{constante obtenida de la curva de calibración (mg)}$

**Ecuación para el cálculo del contenido de triglicéridos por cromatografía de gases (UNE-EN-14105),**

El porcentaje de triglicéridos se obtiene a partir de una curva de calibración

$$\% \frac{m_1}{m_2} = \left( a * \sum A_T + b \right) \left( \frac{100\%}{m_2} \right) \quad \text{Ecuación (49)}$$

Donde:

$m_1$  = masa de monoglicéridos en la muestra leída (mg),

$m_2$  = masa de la muestra de biodiesel (mg),

$a$  = constante obtenida de la curva de calibración  $\left( \frac{mg}{\mu V * min} \right)$

$\sum A_T$  = suma de todas las áreas de los picos de triglicéridos

$b$  = constante obtenida de la curva de calibración (mg)

**Ecuación para el cálculo del contenido de glicérol por cromatografía de gases (UNE-EN-14105),**

El porcentaje de glicerol se obtiene a partir de una curva de calibración

$$\% \frac{m_1}{m_2} = \left( a * \sum A_G + b \right) \left( \frac{100\%}{m_2} \right) \quad \text{Ecuación (50)}$$

Donde:

$m_1$  = masa de monoglicéridos en la muestra leída (mg),

$m_2$  = masa de la muestra de biodiesel (mg),

$a$  = constante obtenida de la curva de calibración  $\left( \frac{mg}{\mu V * min} \right)$

$\sum A_G =$  *suma de todas las áreas de los picos de glicerol*

$b =$  *constante obtenida de la curva de calibración (mg)*

ESQUEMA DE LA COLUMNA DE CONTACTO LÍQUIDO-LÍQUIDO

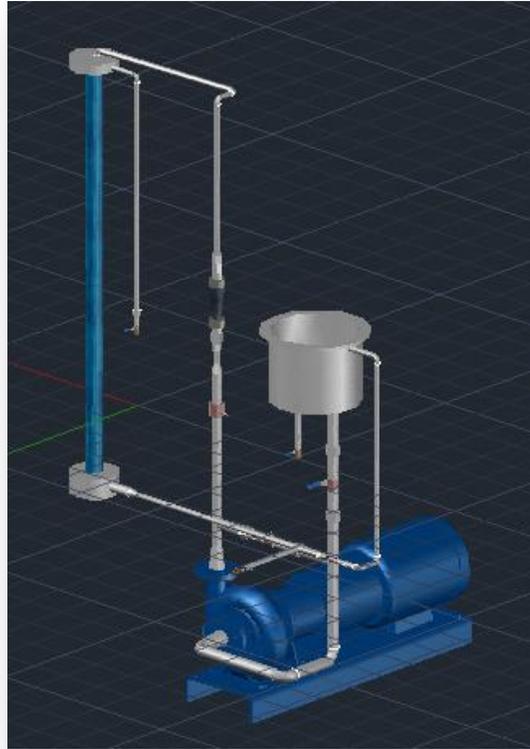


Figura 36. Esquema de la columna líquido-líquido

Anexo A.2.2

(DTI) COLUMNA DE CONTACTO LÍQUIDO-LÍQUIDO

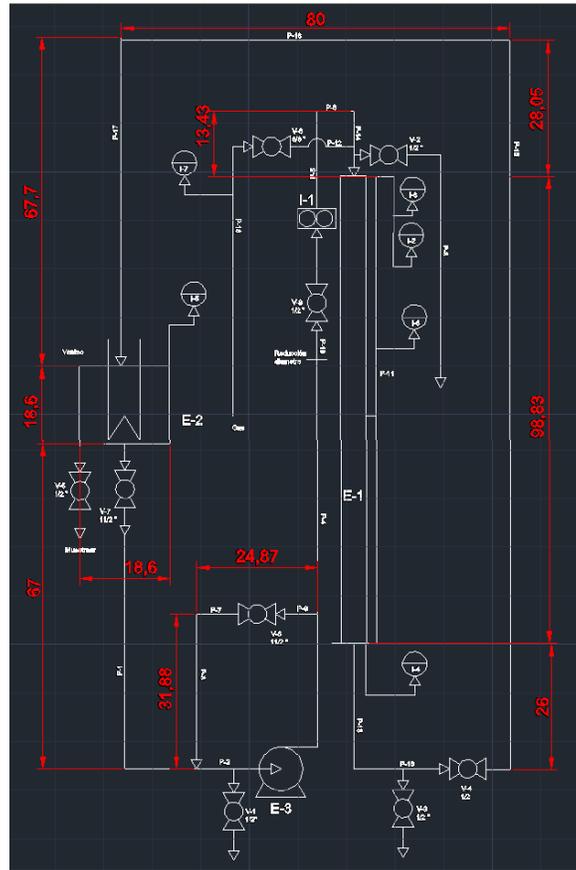


Figura 37. (DTI) columna líquido-líquido

Tabla 56. Elementos del DTI de la columna de contacto líquido-líquido.

Lista de elementos			
Elemento	Descripción	Material	Dimensiones/Capacidad
E-1	Columna de vidrio	Borosilicato	Volumen: 2.5 L Alto: 50 cm Diámetro: 8 cm
E-2	Tanque con intercambiador de calor	Acero inoxidable 304 SS	Volumen: 2.5 L Alto: 20 cm Diámetro: 20 cm

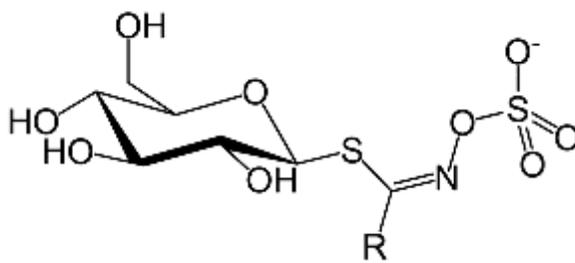
E-3	Bomba centrífuga	Acero inoxidable	Potencia: 1 HP
I-1	Medidor de flujo	-	1 – 10 L/min
I-2	Manómetro	-	0 – 4 barg
I-3	Manómetro	-	0 – 4 barg
I-4	Termopar tipo K	-	0 – 1000 °C
I-5	Termopar tipo K	-	0 – 1000 °C
P-1	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in Espesor: 8 mm / 0.239 in
P-2	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in Espesor: 8 mm / 0.239 in
P-3	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in Espesor: 8 mm / 0.239 in
P-4	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in Espesor: 8 mm / 0.239 in
P-5	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in Espesor: 8 mm / 0.239 in
P-6	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in Espesor: 8 mm / 0.239 in
P-7	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: ½ in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-8	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: ½ in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-9	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: ½ in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-10	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: ½ in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-11	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: ½ in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-12	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 3/8 in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-13	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 3/8 in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-14	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 3/8 in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-15	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 3/8 in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-16	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 3/8 in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-17	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 3/8 in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in
P-18	Tubería	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 3/8 in Espesor: 3.2 mm / 0.126 in

V-1	Válvula de bola	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in
V-2	Válvula de alivio	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in
V-3	Válvula de bola	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in
V-4	Válvula de bola	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in
V-5	Válvula de bola	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in
V-6	Válvula de bola	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in
V-7	Válvula de bola	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in
V-8	Válvula check	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in
V-9	Válvula de tornillo	Acero inoxidable 304 SS	Diámetro nominal: 1½ in

## GLOSARIO

**Ácido erúxico (ácido 13-docosanoico).** Grasa monoinsaturada denotada como “22:1  $\omega$ -9”. Se encuentra en el aceite de colza y de nabo representando del 20 al 50% de los ácidos grasos totales. Encontrado en canola (*Brassica napus*), semillas de *Erysimum*, semillas de mostaza (*Brassica*).

**Glucosinolatos.** También llamados "mustard oil glucosides" o "tioglucósidos", son metabolitos secundarios de las plantas de los que se derivan los aceites de mostaza, al ser hidrolizados por las enzimas mirosinasas. Químicamente son glucósidos que contienen J-D-Tioglucosa.



Esqueleto de los glucosinolatos. Presentan un radical R diferente.

**Cal viva.** Mineral que se obtiene al calcinar la caliza. Reacciona con agua desprendiendo calor y forma el hidróxido de calcio o cal hidratada.

**Cal hidratada.** Producto que se obtiene al tratar la cal viva con suficiente agua para satisfacer su afinidad química por ésta en las condiciones de hidratación. Se conoce también como cal apagada.

**Calcita.** Carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), de estructura cristalina romboédrica, puede ser incolora, pero a menudo posee diferentes tonos debido a las impurezas.

**Caliza alta en calcio.** Término general para la piedra que contiene gran cantidad de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  y poco  $\text{MgCO}_3$  (solamente 2 a 5 %). Posee varios grados de pureza.

**Caliza dolomítica.** Contiene considerable cantidad de carbonato de magnesio  $\text{MgCO}_3$ . La piedra dolomítica pura contiene de 40 a 44 % de  $\text{MgCO}_3$  y 54 a 58 % de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ . Aunque el término es ampliamente usado para cualquier roca carbonatada que contenga 30% o más de  $\text{MgCO}_3$ . Existen variaciones en pureza, dureza y color.

**Dolomita.** Se puede catalogar como doble carbonato de calcio y magnesio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ); o una mezcla mecánica de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), y magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), posee estructura cristalina romboédrica, usualmente incolora pero a menudo con tonos café y rosado.

**Isomorfismo.** Es la propiedad de los cristales que con diferente composición tienen igual estructura cristalina, y pueden cristalizar asociados.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Al Surmi NY, El Dengawi RAH, Khalefa AH, Yahia N (2015), Characteristics and Oxidative Stability of Some Safflower (*Carthamus Tinctorius L.*). *J Nutr Food Sci* S14: 001.
2. Alenezi R., Santos R. C. D., Raymahasay, S. & Leeke, G. A. 2013. Improved biodiesel manufacture at low temperature and short reaction time. *Renewable Energy*, 53, 242-248.
3. Alhassan F.H., R. Yunus, U. Rashid, K. Sirat, A. Islam, H.V. Lee, et al., Production of biodiesel from mixed waste vegetable oils using Ferric hydrogen sulphate as an effective reusable heterogeneous solid acid catalyst *Appl Catal A: Gen*, 456 (2013), pp. 182–187
4. Alok K., Sandun D. Reaction kinetics of Soybean Oil Transesterification using heterogenous metal oxide catalysts. *Chemical Engineering Technology Journal* 2007; 12:1716-20
5. Arizzi, A., Hendrickx, R., Cultrone, G., Van Balen, K., 2012. Differences in the rheological properties of calcitic and dolomitic lime slurries: influence of particle characteristics and practical implications in lime-based mortar manufacturing. *Materiales de Construcción*, Vol. 62, 306, 231-250.
6. Assmann, G., Blasey, G., Gutsche, B., Jeromin, L., Rigal, J., Armengaud, R. & Cormary, B. 1996. Continuous process for producing lower alkyl ésters. Google Patents.
7. Baley A. E. 1961. Aceites y grasas industriales. 2Da edición editorial Reverte, ISBN 84-291-7901-1
8. Brennan, J.G. 1998. Las operaciones de la ingeniería de los alimentos. Ed. Acribia, 3ª Edición, España, pags. 257-258
9. Buasri, A., Chaiyut, N., Loryuenyong, V., Wongweang, C. & Khamsrisuk, S. 2013. Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Sustainable Energy*, 1, 7-13.
10. Canola Council of Canada [Online]. <http://www.canolacouncil.org/canola-biodiesel> [Accessed 12/05/2016].
11. Charles G. Hill Jr. (1977). *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*, USA: John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-39609-5.
12. Cruz, J. (2014). *Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*. Universidad de Valencia, Química Física
13. Connemann, J. D. I., Krallmann, A. & Fischer, E. D. I. 1995. Process for the continuous preparation of C1 to C4 alkyl ésters of higher fatty acids. Google Patents.
14. Dossin T. G., Reyniers M. F., Berger R. J., Marin G.B., 2006. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transésterification for fin-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 136-148.
15. E-seia.cl, Las grasas, aceites y soluciones de tratamiento de efluentes aceitosos. [Online]. <http://www.e-seia.cl/archivos/gyaAP.pdf> [Accessed 14/03/2016].
16. Enchelmaier, H. D. & Rasehorn, H. J. D. 1994. Engine fuel-quality rapeseed oil methyl éster prodn. - by two-stage ésterification with sepn. off of glycerine by-product between the stages. Google Patents.

17. Fernandez M. B., Tonetto G. M., Crapiste G., and Damiani D. E., 2007. Kinetic of the hydrogenation of sunflower oil over alumina supported palladium catalyst, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5, A10.
18. Hatefi H., Mohsennia M., Niknafs H., Transésterification of corn oil using MgO and ZnO as Catalyst, *International Conference on Chemistry, Biomedical and Environment Engineering (ICCBEE'14)*, Oct 7-8, 2014 Antalya (Turkey).
19. Handlos A.E., Baron T. *AIChE J.* 1957, 3, 127.
20. Health Canada. 2003-03-27. "Low Erucic Acid Rapeseed (Lear), Oil Derived From Canola-quality Brassica juncea (L.), CZERN. Lines PC 97-03, PC98-44 AND PC98-45". Retrieved 2008-12-29.
21. INTERNATIONAL STANDARD ISO 15901-2 (2006): Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.
22. IUPAC, K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, (1985), *Pure Appl. Chem.*, 57, 603.
23. International Safflower Conference WAGGA WAGGA AUSTRALIA [Online]. [http://www.australianoilseeds.com/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0020/6761/final\\_Akinerdem\\_oral\\_paper.pdf](http://www.australianoilseeds.com/__data/assets/pdf_file/0020/6761/final_Akinerdem_oral_paper.pdf). [Accessed 12/05/2016].
24. Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L.C., Dalai, A.K., 2008. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Catal. B: Environ.* 85, 86–91.
25. K. Schumann, K. Siekmann "Soaps" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2005, Wiley-VCH, Weinheim
26. Klok, R. & Verveer, H. H. 1990. Process for producing fatty-acid lower-alkyl monoesters. Google Patents.
27. Kouzu, M., Hidaka, J.-S., Komichi, Y., Nakano, H. & Yamamoto, M. 2009. A process to transésterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst. *Fuel*, 88, 1983-1990.
28. Kouzu, M., Hidaka, J.-S., Wakabayashi, K. & Tsunomori, M. 2010. Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl ésters. *Applied Catalysis A: General*, 390, 11-18.
29. Leclercq, E.; Finiels, A. and Moreau, C., 2001. Transésterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (11), 1161–1165
30. Li, Z.-H., Lin, P.-H., Wu, J. C. S., Huang, Y.-T., Lin, K.S.- & Wu, K. C. W. 2013. A stirring packed-bed reactor to enhance the ésterification–transésterification in biodiesel production by lowering mass-transfer resistance. *Chemical engineering journal*, 234, 9-15.
31. Likozar, B. & Levec, J. 2014. Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transÉSTERification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition. *Fuel Processing Technology*, 122, 30-41.

32. Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin Jr., J.G., 2005. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5353–5363.
33. Lukić Ivana, Kesić Željka, Maksimović Svetolik, Zdujić Miodrag, Krstić Jugoslav, Skala Dejan. 2014. Kinetics of heterogeneous methanolysis of sunflower oil with CaO·ZnO catalyst: Influence of different hydrodynamic conditions. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 2014 Volume 20. Issue 3, Pages: 425-439.
34. Man K. L., Keat T. L. 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transésterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil), to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* Volume 28, Issue 4, July–August 2010. Pages 500–518.
35. Mária Földvári. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice.* Copyright Geological Institute of Hungary, Budapest, ISBN 978-963-671-288-4.
36. Matsukura, T. Y. K. J. & Nakagawa, Y. T. T. J. 1988. A process for producing high-quality fatty acid éster. Google Patents.
37. Míćić, R. D., Bosnjak Kiralj, M.S., Panic, SN. N., Tomic, M. D., Jovic, B. D. & Boskovic, G.C. 2015. Activation temperature imposed textural and surface synergism of CaO catalyst for sunflower oil transésterification. *Fuel*, 159, 638-645.
38. Miladinović, M. R., Krstić, J. B., Tasić, M. B., Stamenković, O. S. & Veljković, V. B. 2014. A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 1740-1752.
39. Mittelbach, M.; Process for the preparation of fatty acid alkyl. 1995. Patent. WO 95/02661
40. Mootabadi, H., Salamatinia, B., Bhatia, S. & Abdullah, A. Z. 2010. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. *Fuel*, 89, 1818-1825.
41. Moropoulou A, Bakolas A, Aggelakopoulou E. 2000. The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime. *Cement and Concrete Research* 31 (2001), 633-639.
42. Muciño, G. G., Romero, R., Ramírez, A., Martínez, S. L., Baeza-Jiménez, R. & Natividad, R. 2014. Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst. *Fuel*, 138, 143-148.
43. Muciño G. G., Romero R., Ramírez A., Ramos M. J., Baeza-Jiménez R. & Natividad R., (2016). Kinetics of Transésterification of Safflower Oil to Obtain Biodiesel Using Heterogeneous Catalysis, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2194-5748.
44. National Biodiesel Board. Biodiesel Basics, What is biodiesel? [Online]. <http://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics> [Accessed 20/05/2014].
45. National Lime Association, Fact Sheet Lime Terminology [Online]. [http://lime.org/documents/publications/free\\_downloads/fact-properties2007rev.pdf](http://lime.org/documents/publications/free_downloads/fact-properties2007rev.pdf) [Accessed 04(03/2016)].
46. OECD/FAO (2015), “OECD-FAO Agricultural Outlook”, OECD Agriculture statistics (database), <http://dx.doi.org/10.1787/agr-outl-data-en>

47. Oguzhan Ilgen, 2011. "Reactions kinetic of dolomite catalyzed transésterification of canola oil and methanol", *Fuel Processing Technology*, 95 (2012), 62-66.
48. Oleaginosas, El cártamo [Online]. <http://www.oleaginosas.org/cgi-bin/exec/search.cgi?cat=57&template=index%2Fcategorias.html&start=4&perpage=1> [Accessed 18/08/2015].
49. Ono Y., Hattori H., 2011. *Solid base catalysts*, Tokyo Inst Technol Press.
50. Peng-Lim and Maniam, Gaanty Pragas and Abd Hamid, Shafida., 2011. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. *Chemical Engineering Journal*, 168 (1). pp. 15-22. ISSN 1385-8947
51. Prafulla P., Veera G., Saireddy P., Shuguang D. Transesterificacion kinetics of Camelina Sativa Oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions. *Chemical Engineering Journal* 2011; 168:1296-300
52. Pratas, M.J. Freitas, S., Oliveira, M. B., Monteiro, S. C., Lima, Á. S. & Coutinho, J. A. P. 2011. Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Ésters Present in Biodiesel: *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 2175-2180.
53. PRIMO, Y.E. "Química de los alimentos", Ed. Síntesis. España 1998, pags. 186-195
54. Przybylski, R. (n.d.). Canola oil: physical and chemical properties. Retrieved December 31, from [http://www.canolacouncil.org/media/515239/canola\\_oil\\_physical\\_chemical\\_properties\\_1.pdf](http://www.canolacouncil.org/media/515239/canola_oil_physical_chemical_properties_1.pdf).
55. Ramos M.J., A. Casas, L. Rodríguez, R. Romero, Á. Pérez, 2008. Transésterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies, *Applied Catalysis A: General*, 346, 79-85.
56. Refinación de aceites, Proceso del desgomado de Aceites [Online]. <http://www.refinaciondeaceites.com/desgomado-de-aceite.html> [Accessed 15/03/2016].
57. Sales-Cruz M, G. Aca-Aca, O. Sanchez-Daza and T. Lopez-Arenas, (2010), Predicting Critical Properties, Density and Viscosity of Fatty Acids, Triacylglycerols and Methyl Ésters by Group Contribution Methods, 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Elsevier B.V.
58. Sarin A., (2012). *Biodiesel: Production and Properties*. Amritsar College of Engineering and Tchnology, India: RSC PUBLISHING, ISBN 978-1-84973-470-7.
59. Sears, Zemansky et al., *University Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Sixth ed., 1982, ISBN 0-201-07199-1.
60. Schlick M.L., Hanna M.A. & Schnstock J. L., 1988. Soybean and sunflower oil performance in a diesel engine, *A SAE* 31(5), pp1345-1349.
61. Shu, Q., Yang, B., Yuan, H., Qing, S. & Zhu, G. 2007. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La<sup>3+</sup>. *Catalysis Communications*, 8, 2159-2165.
62. Siddiqi and Lucas, 1986, *Can. J. of Chem. Eng.*, 64, 839.

63. Stern, R. & Hillion, G. 1993. Process for the purification of an éster. Google Patents.
64. Take J.I., Kikuchi N., Yoneda Y., 1971. Base-strength distribution studies of solid-base surfaces, *Journal of Catalysis*, 21, 164-170.
65. Talebi, A.F., Tabatabaei, M., Chisti, Y., 2014. BiodieselAnalyzer: a user-friendly software for predicting the properties of prospective biodiesel. *Biofuel Research Journal* 2 (2014), 55-57.
66. Tanabe K. (1970), "Solids and Bases", Kodansha, Academic press, New York.
67. Tyson Shaine, K. 2001. Biodiesel Handling and Use Guidelines National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-580-30004, U.S. Department of Energy.
68. Ulf Schuchardt, Ricardo Sercheli & Rogerio Matheus Vargas. (1998). Transésterification of Vegetables Oils: a Review. *Soc. Bras. Química*. Vol. 9, No. 1, 199-210. 1998.
69. Van Gerpen, J. i. Cetane Number Testing of Biodiesel, Liquid Fuels and Industrial Products From Renewable Resources. *Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference*, September 15-17, 1996, Nashville, Tennessee.
70. Vlada B., Olivera S., Zoran B. Miodrag L., Dejan U. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel* 2009; 88:1554-62
71. Voeste, T., Buchold, H. D., Aalrust, E., Saft, H., Schmidt, H. J. D., Mallok, G. & Ludwig, E. 1995. Process for the production of methyle or ethyle ésters from fatty acids and glycerine by transésterification of oils or greases. Google Patents.
72. Vujcic Dj., Comic D., Zarubicaa A., Mlcic R., Boskovic G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogenous catalyst. *Fuel* 2010; 89:2054-61.
73. Wei Huang, Shaokung Tang, Hua Zhao and Songjiang Tian. (2013). Activation of Commercial CaO for Biodiesel Production from Rapeseed Oil Using a Novel Deep Eutectic Solvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research I&EC Pubs ACS org*, 23, 11943-11947.
74. Winterbottom, J.M., Khan, Z., Raymahasay, S., Knight, G., Roukounakis, N., 2000. A comparison of triglyceride oil hydrogenation in a downflow bubble column using slurry and fixed bed catalysts. *Journal of Chemical Technology Biotechnology* 75, 1015–1025.
75. Xuejun liu, Huayang He, Yujun Wang, Shenlin Zhu, XiangLan Piao. (2007). Transeserification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Sciencedirect fuel* 87, 216-221.
76. Ying Tang, Gang Chen, Jie Zhang & Yong Lu., 2011. Highly active CaO for the transésterification to biodiesel *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 25(1), 37-42.
77. Zhang Lei, Honaker Ricky, Liu Wenli, Men Dongpo & Chen Jinxiang. (2015). Calculation of terminal velocity in transitional flow for spherical particle. *International Journal of Mining Science and Technology*. 25, 311-317.

## Capítulo 5

### PRODUCTOS ACADÉMICOS

Participación en congresos:

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS			
Autores	Nombre de la ponencia	Modalidad	Nombre del evento, ciudad y país (fecha de realización)
I.Q. Jesús Naín Camacho Hernández, Dra. Reyna Natividad Rangel, Dra. Rubí Romero Romero, Dr. Iván García	Caracterización y evaluación de cal viva como catalizador para la reacción de transesterificación de aceite de cártamo.	Cartel	XIV Congreso Mexicano de Catálisis (Valle de Bravo, México) Abril 2015

# Comparative study of Quick Lime and CaO as catalysts of Safflower Oil Transesterification

J.N. Camacho<sup>a</sup>, R. Natividad<sup>a\*</sup>, G. E. Galvan Muciño<sup>a</sup>, I. García-Orozco, R. Baeza<sup>a</sup>, R. Romero<sup>a\*</sup>

Chemical Engineering Laboratory, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM. Km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano, Piedras Blancas, Toluca, Edo. De México, México, 50200

\*Corresponding authors: [revnarr@gmail.com](mailto:revnarr@gmail.com), [romeror@uaemex.mx](mailto:romeror@uaemex.mx)

## ABSTRACT:

This work aimed to contrast the performance of quicklime and CaO reagent grade as heterogeneous catalysts of the safflower oil transesterification reaction. Quicklime was characterized by TGA analysis, XRD, atomic absorption, nitrogen physisorption and by Hammett method. In the safflower transesterification reaction, four main variables were studied: addition reagents order, reagents dosage, type of catalyst and methanol-oil molar ratio. The addition reagents order was not found to be determinant on time for reaching equilibrium or maximum methyl esters yield. On the contrary, reagents dosage was found to negatively affect reaction rate and methyl esters yield. It was found that quicklime performs better than CaO and this was ascribed to an increased basicity found in the former. From the results can also be inferred that the use of quicklime as catalyst of the transesterification reaction allows the decrease of the process cost by reducing both, the reaction time and the required amount of alcohol.

Keywords: Safflower Oil, Methyl Esters, Alcoholysis, Quick Lime, Biodiesel.

## 1. Introduction

Over the last years, the relevance of minimizing pollutant gases has motivated the research on alternative energy sources other than petroleum such as Eolic energy, hydroelectric, solar energy, biomass and biofuels. Among them we find biodiesel at the top. Biodiesel basically is a mixture of Fatty Acids Methyl Esters (FAME) obtained from renewable sources, mainly by transesterification of either vegetable oils or animal fats, followed by glycerol separation (sub-product). Transesterification becomes necessary since fats cannot be used directly, in most cases, to drive modern high-speed engines without fundamental changes in their design. This is due to important differences in physicochemical properties between fats and the standard hydrocarbon fuel (Schlick et al., 1988). Transesterification, also known as alcoholysis, is a chemical reaction of an oil or fatty acid with an alcohol under the presence of a catalyst to produce esters and glycerol. This global reaction implies a sequence of reversible reactions where triglycerides (TGs) are converted into diglycerides (DGs) and these DGs are converted into monoglycerides (MGs). Finally, these MGs are transformed into glycerol. In each step an ester is produced and therefore three molecules of ester are produced for every molecule of TG. Methanol and Ethanol are the most used alcohols due to its low cost, however, methanol stands out over ethanol since presents less esteric impediment at attacking carbonile groups and this is responsible for the higher selectivity obtained with such an alcohol (Sarin, 2012). In general, to accelerate the triglycerides transesterification reaction, the use of a catalyst, alkaline or acid, is recommended. An alkaline catalyst can reach high purity and high yields of biodiesel in a short period of time. However, alkaline catalysts are strongly sensitive to the presence of water and free fatty acids (FFA) in the raw materials. This environment is expected to cause saponification over the ester. In fact, if the oil contains more than 0.5% of weight of FFA, the oil is not suitable to be used as a reactant during the alkaline process, since the alkaline catalyst will react with the FFAs to produce soap. This reaction is undesirable since decreases the biodiesel

yield and inhibits the separation of esters and glycerol. The acid catalyzed process is an alternative when the raw material contains more than 0.5% in weight of FFA. However, the acid catalyzed process requires an excess of methanol, high pressure, high temperature and a higher cost on stainless steel equipment. Albeit the catalyst used for the transesterification reaction can be homogeneous or heterogeneous, the former is preferred since provides high reaction rates. Unfortunately, the process carried out with a homogenous catalyst exhibits higher production costs due to the necessity of several separation steps and high amounts of water discharges. In contrast, heterogeneous catalysts are potentially cheaper and solve many of the problems of homogeneous catalysts (Li et al., 2013). Therefore, the scientific community has dedicated important efforts to develop heterogeneous catalysts that overcome the difficulties implied by the use of homogeneous catalysts. In this context, the heterogeneous catalyst can also be acid or basic. Lewis acid catalysts exhibit a slower reaction rate due to limitations on mass transfer between methanol and oil. However, basic heterogeneous catalysts present more advantages than disadvantages like: they are not corrosive, are environmental benign, are easily disposed, are more easily separated from the liquid products and can be designed to obtain higher activity, selectivity and large periods of useful life. Actually, there is in the literature a vast number of papers dedicated to assess the performance of different alkaline heterogeneous catalysts in the vegetable oils transesterification reaction. Some tested catalysts are alkaline oxides (Mootabadi et al., 2010), many alkali metal compounds alumina-supported (Zabeti et al., 2010) and zeolites (Shu et al., 2007). Nevertheless, in most of the alkaline catalysts the active ingredients are easily corroded by methanol and shows short useful life (Xuejun Liu et al., 2007). Among, heterogeneous alkaline catalysts, Calcium Oxide (CaO) outstands due to its relative low cost, high basicity ( $H_{-} = 26.5$ ) and low solubility in methanol. Several works have been developed to improve the reaction rate by using CaO (reagent grade) as catalyst (Ying Tang et al., 2011). However, CaO is easily deactivated by Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) and Calcium Hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>) at the