

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA TRANS-ESTERIFICACIÓN
DE TRIGLICÉRIDOS UTILIZANDO UN
CATALIZADOR DE POTASIO SOPORTADO EN
ALÚMINA COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO
PARA LA PRODUCCIÓN DE METIL ESTERES**

Cristopher Tinajero N.



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

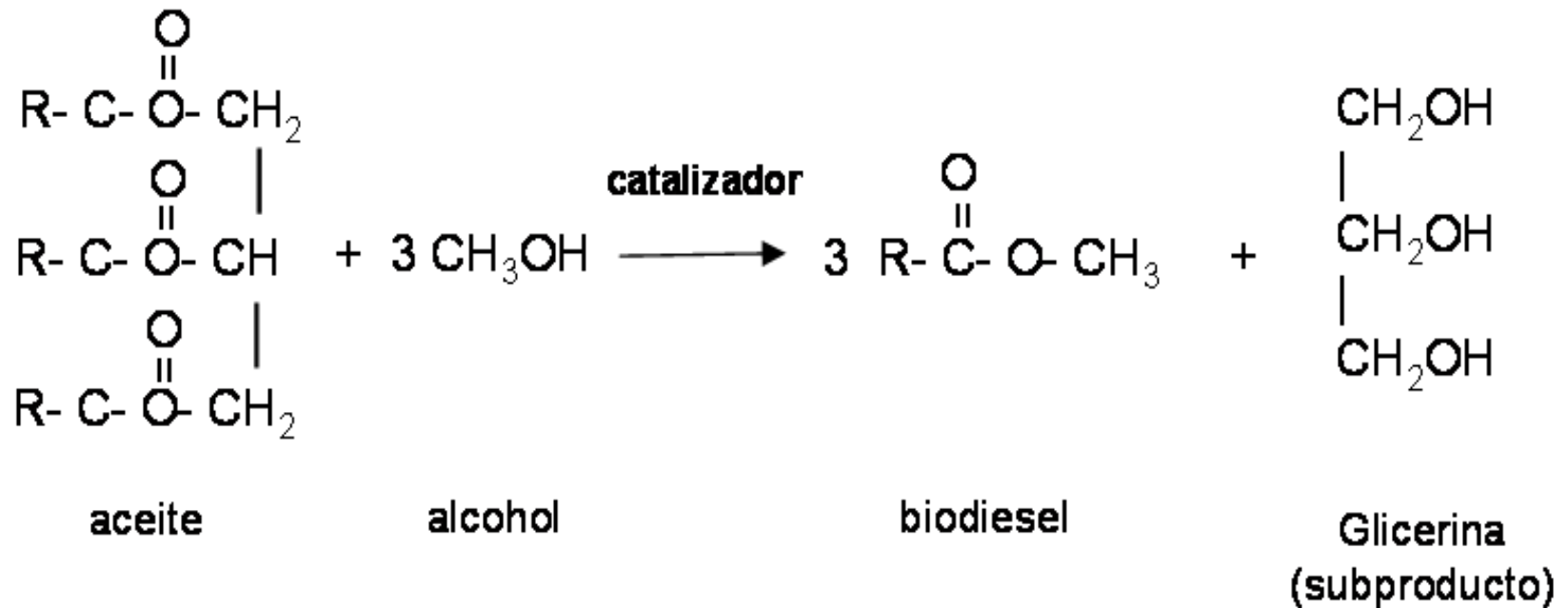
METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

INTRODUCCIÓN

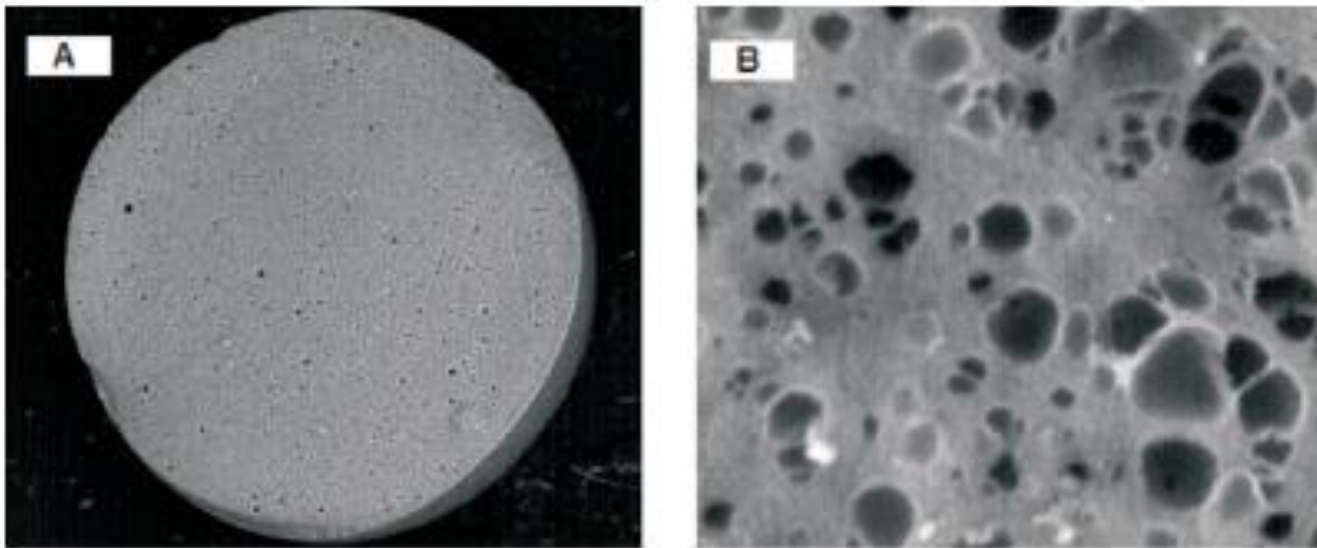
Trans-Esterificación



Fuente: (Bulla, 2014)

INTRODUCCIÓN

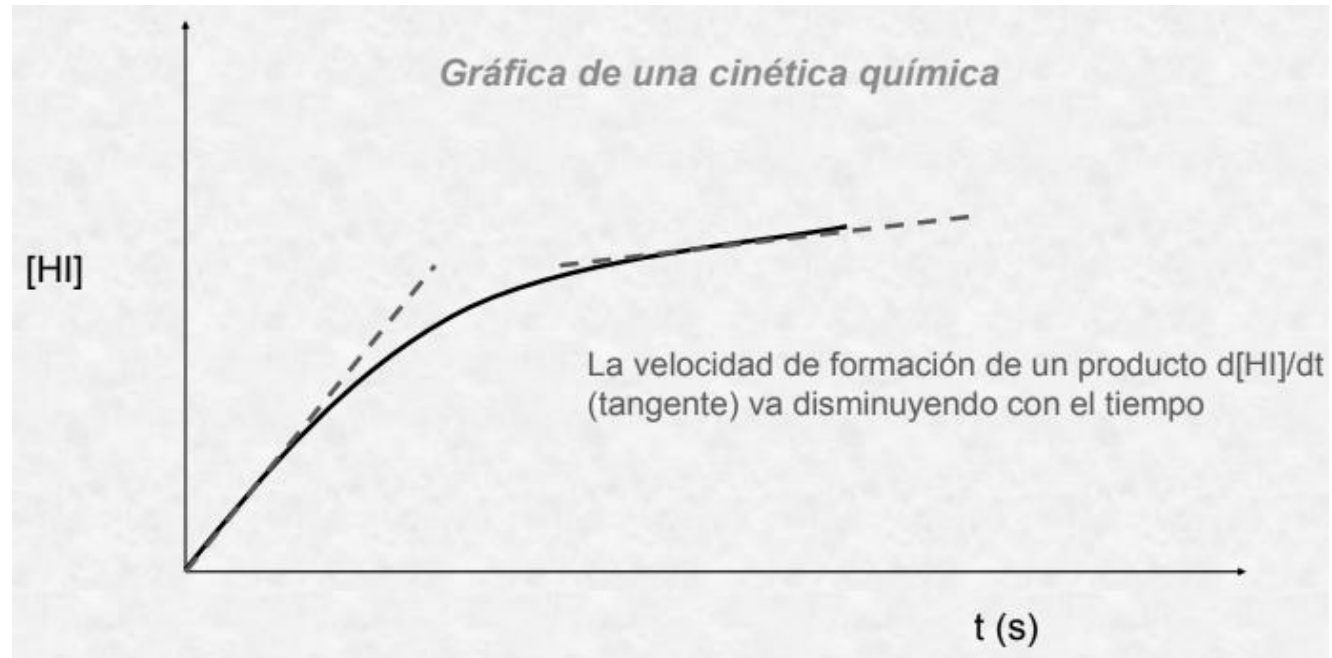
Catálisis Heterogénea



Fuente: (Botia, 2009)

INTRODUCCIÓN

Cinética Química



Fuente: (Harris, 2003)

JUSTIFICACIÓN

Los Biocombustibles



Fuente: (Ruiz de la Garza, 2011)

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

OBJETIVOS

Objetivo general

Realizar un estudio cinético de la reacción de trans-esterificación para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal utilizando para ello nitrato de potasio soportado en alúmina como catalizador heterogéneo.

Objetivos específicos

- Establecer el mecanismo de la reacción de trans-esterificación.
- Proponer un modelo cinético para representar aceptablemente los datos experimentales de la reacción de trans-esterificación.
- Determinar las constantes cinéticas de reacción.
- Aportar con elementos de entendimiento del fenómeno catalítico para el nitrato de potasio soportado en alúmina introduciendo conceptos de adsorción y desorción en la reacción de tran-esterificación.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

METODOLOGÍA

I. Caracterización del aceite de Palma

Densidad.- NTE INEN 0035, método del picnómetro para determinar la densidad relativa de aceites y grasas de cualquier origen.

Materiales y Equipos	Detalle
Picnómetro	50ml de capacidad
Termómetro	Con divisiones de 0,2 °C
Recipiente de calentamiento	Metálico
Balanza analítica	0,0001g de sensibilidad
Plancha de calentamiento	S/N

Fuente: (INEN, 2012)

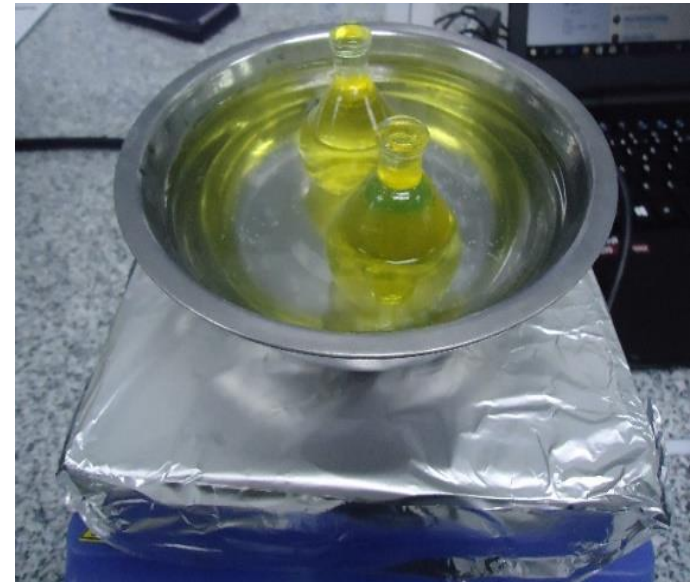
METODOLOGÍA

I. Caracterización del aceite de Palma

Densidad.-

- Pesar el picnómetro vacío junto con su tapón (m_0).
- Llenar el picnómetro con agua destilada y llevarlo a baño maría a $25 \pm 0,2$ ($^{\circ}\text{C}$) (30 min).
- Colocar el tapón, retirar el picnómetro del baño maría secarlo y pesar (m_1).
- Llenar el picnómetro de aceite de palma y pesar (m_2).

$$\rho_r = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$



METODOLOGÍA

I. Caracterización del aceite de Palma

Humedad.- INEN 0039, métodos para determinar el contenido de la humedad y otras materias que se consideran como volátiles.

Materiales y Equipos	Detalle
Capsula de porcelana	50 ml de capacidad
Estufa	Con regulación de temperatura
Desecador	Con un deshidratante adecuado (Sílica gel)
Balanza analítica	0,01 g de sensibilidad

Fuente: (INEN, 2012)

METODOLOGÍA

I. Caracterización del aceite de Palma

Humedad.-

- Pesar la capsula vacía (m_0).
- Añadir 5 g de aceite de palma homogenizado (m_1).
- Colocar la capsula junto con la muestra a 103 ± 2 ($^{\circ}\text{C}$) (1 hora).
- Enfriar a temperatura ambiente en el desecador y pesar.
- Repetir hasta que la diferencia entre los pesos sucesivos no supere los 0,002 g (m_2).

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} * 100$$

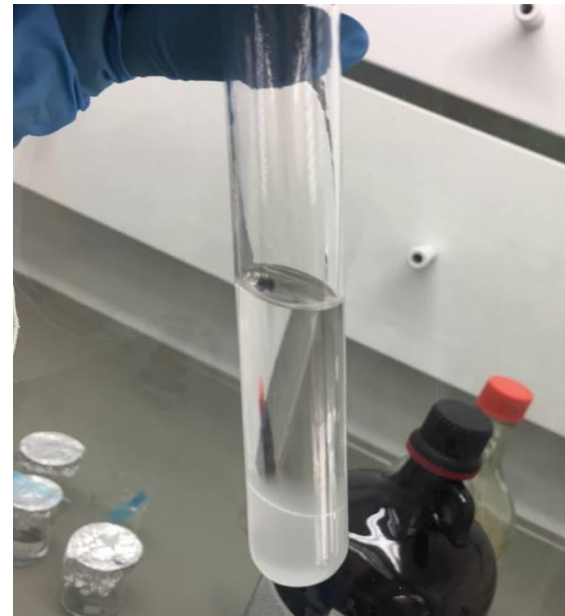
METODOLOGÍA

I. Caracterización del aceite de Palma

Contenido de Ácidos Grasos.- Se implementó un proceso de derivatización en una muestra de aceite, para la fácil detección cromatográfica de los ácidos grasos.

Derivatización (Marrego,2006)

- Pesar entre 0,020 a 0,025 g.
- Añadir 2 ml de KOH metanólico 0,5M.
- Colocar a baño maría a 80°C (10 min).
- Añadir 1ml de HCl metanólico relación V 4:1.
- Colocar a baño maría a 50°C (25 min).
- Añadir 3 ml de agua destilada y agitar.
- Añadir 10 ml de Hexano.
- Tomar 2 ml de la parte superior de la muestra y colocarla en un vial.



METODOLOGÍA

I. Caracterización del aceite de Palma

Contenido de Ácidos Grasos.- Se emplea cromatografía de gases a la muestra derivatizada.

Equipos	Detalle
Cromatógrafo	Agilent Technologies 7890A GC
Detector	Espectrómetro de masas Agilent Technologies 5977A MSD
Columna	HP 5MS, 30 m,0.250 mm,0.25 μ m



METODOLOGÍA

I. Caracterización del aceite de Palma

Contenido de Ácidos Grasos.-

Inyector	200 °C
T° Interfaz	210 °C
Volumen de inyección	1 ul
Splitless	-
Helio	1 ml/min
Horno	90 °C-1 min
	90 °C-150 °C-1 min
	150 °C-210 °C-1 min
	210 °C-25 min
Masa	50-500 amu

(Kannapiran, 2014)

METODOLOGÍA

2. Síntesis del catalizador

El método de síntesis utilizado fue el método de impregnación por humedad incipiente.

Materiales/Equipos/Reactivos	Detalle
Capsula de porcelana	50 ml de capacidad
Vaso de precipitación	500 ml de capacidad
Vidrio de reloj	-
Cuchara Espátula	-
Bureta	-
Soporte Universal	-
Pinzas	Tres dedos y doble nuez
Estufa	Con regulación de temperatura
Desecador	Con un deshidratante adecuado (Sílica Gel)
Balanza analítica	0,01 g de sensibilidad
Mufla	Alcance 45 0°C
Nitrato de Potasio	99,9 % de pureza
Gamma Alúmina	Para catálisis

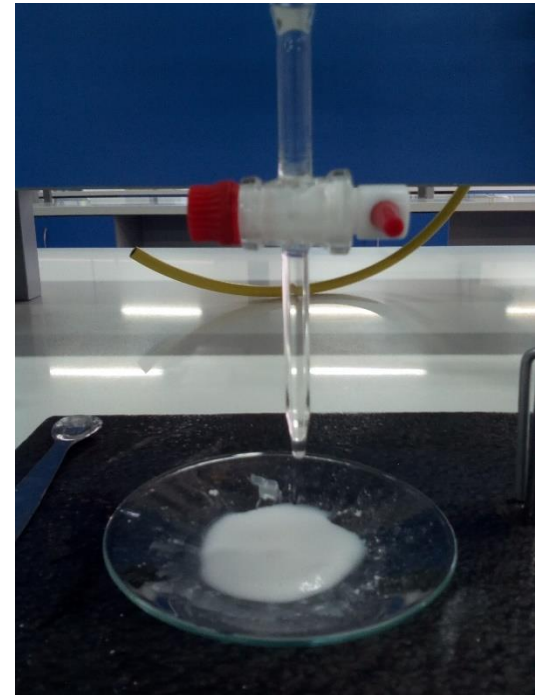
METODOLOGÍA

2. Síntesis del catalizador

Medición del volumen de Poro

- 1) Se pesa en la balanza analítica 10 g de alúmina en polvo y se la coloca en el vidrio reloj y se registra esta masa de alúmina como m_0 .
- 2) Se llena la bureta con agua destilada.
- 3) Se gotea lentamente sobre la alúmina el agua destilada, mientras que con la cuchara-espátula se impregna la alúmina en toda su superficie.
- 4) Una vez la alúmina pierda su forma y tenga una consistencia acuosa, se detiene el goteo y se toma el volumen de agua ocupado como v_1 .

$$V_p = \frac{\text{ml de agua } (v_1)}{\text{g de alumina } (m_0)}$$



METODOLOGÍA

2. Síntesis del catalizador

Impregnación de la Sal de Potasio

- 1) En el vidrio reloj, se pesan 15 g de alúmina en polvo.
- 2) Se prepara una solución de nitrato de potasio en agua destilada, con 30 % de potasio en peso de alúmina.
- 3) En la bureta limpia se gotea lentamente impregnando la solución en la alúmina con ayuda de la cuchara-espátula.



METODOLOGÍA

3. Síntesis de Biodiesel

Condiciones de Reacción

Presión atmosférica, 55 °C como temperatura de reacción, una relación molar metanol: aceite 6:1, 5 % másico de catalizador y 200 rpm de agitación magnética.

Cálculos para Síntesis de metil-ésteres

Para establecer la relación molar 6:1 metanol: aceite, se determinó la masa molar promedio del aceite.



METODOLOGÍA

4. Preparación y tratamiento de muestras

Se preparan muestras en los tiempos de reacción 0, 1, 5, 10 y 60 min, colocando los reactivos y el catalizador en las mismas proporciones, deteniendo la reacción mediante el uso de un baño maría frío.



METODOLOGÍA

4. Preparación y tratamiento de muestras

Purificación de las muestras

El proceso de purificación consiste en separar productos como glicerina, jabones, excesos de metanol de las muestras.

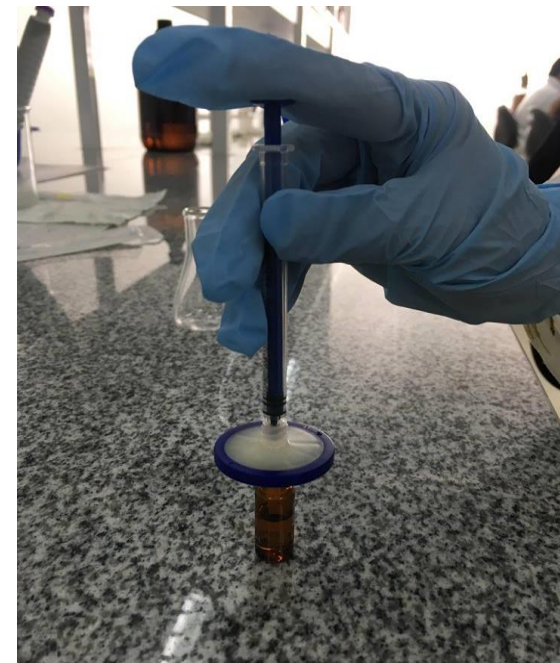
- Colocar 20 ml de muestras en tres tubos de ensayo y centrifugarlos a 8000 rpm a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 min).
- Separar las fases de la reacción.
- Añadir aproximadamente la misma cantidad de agua destilada a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y separarlo en el decantador.
- Secar la muestra con agitación magnética (1 hora)



METODOLOGÍA

5. Caracterización de las muestras

Este proceso consiste en identificar y cuantificar los metil-esteres formados en las muestras tomadas en t1, t2, t3 y t4 mediante cromatografía de gases, realizando una dilución de 1:100 muestra: solvente.

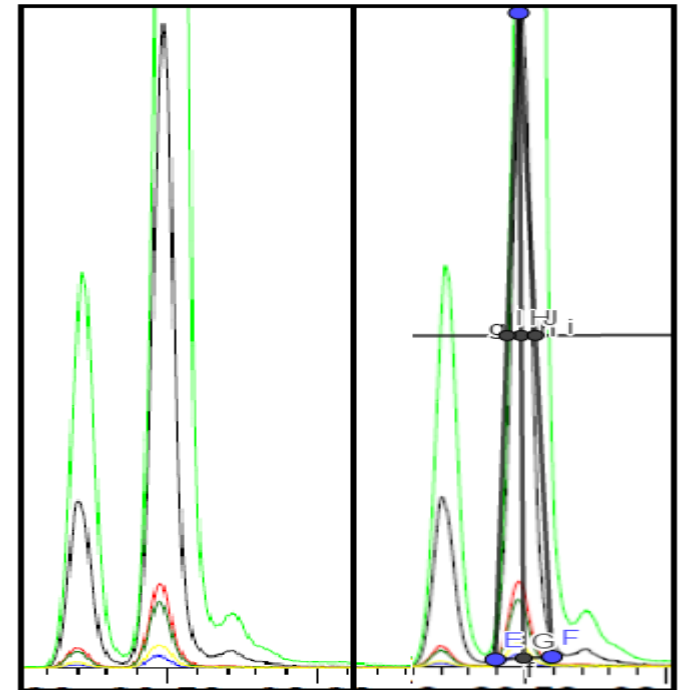


METODOLOGÍA

5. Caracterización de las muestras

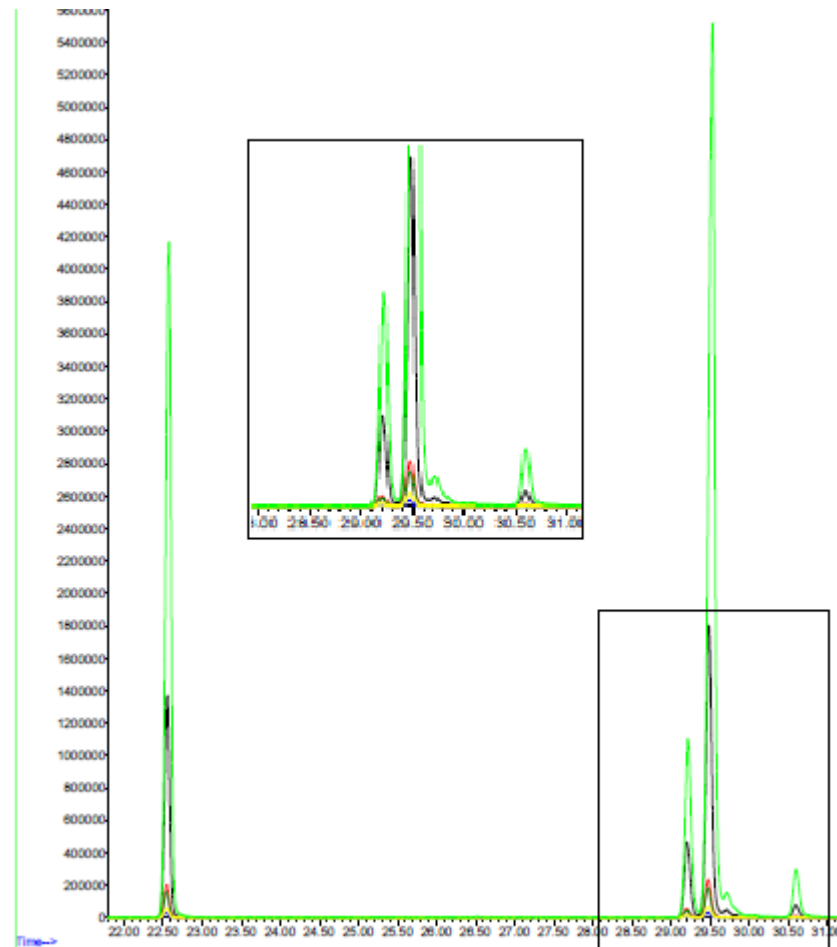
Método de áreas (Cromatografía)

El áreas de los picos se obtuvo mediante el uso de una herramienta grafica y estos fueron relacionados mediante una superposición, obteniendo así la cantidad relativa de metil-ésteres producidos sobre una muestra total.



METODOLOGÍA

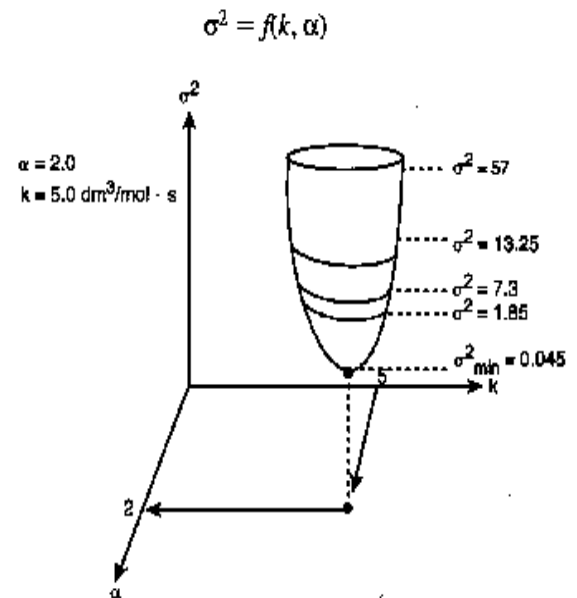
5. Caracterización de las muestras



METODOLOGÍA

6. Parámetros y modelos cinéticos

Se implementaron 2 modelos cinéticos, que se obtienen a partir de determinar los parámetros cinéticos mediante los métodos de: Regresión no lineal y el método Integral.



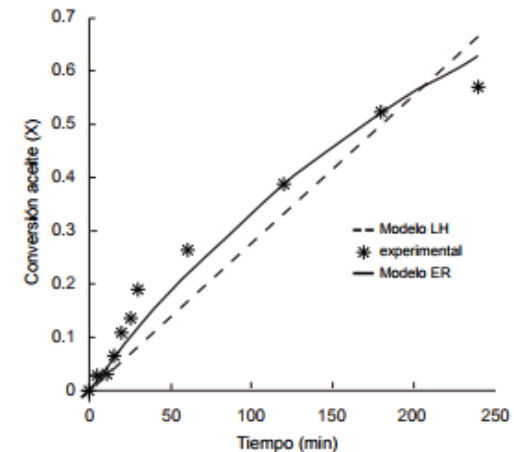
Fuente: (Fogler, 2006)

METODOLOGÍA

Parámetros y modelos cinéticos

Discriminación de modelos (T student)

Para determinar estadísticamente con un 5% de margen de error si los datos relacionados entre el modelo cinético establecido y los datos experimentales presentan dispersión estadística.



Fuente: (Fogler, 2006)

METODOLOGÍA

7. Efectos de adsorción y desorción

El modelo de Langmiur-Hinshelwood y el modelo de Eley-Rideral, los cuales describen los fenómenos de absorción y desorción que se pretenden estudiar.

Fuente: (Fogler, 2006)

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

RESULTADOS

I. Caracterización del aceite de Palma

Densidad.-

Datos Recolectados	Ensayo 1	Ensayo 2
m0 (g)	23,5833	29,3362
m1 (g)	73,6615	79,1915
m2 (g)	69,2834	74,8179
Densidad Relativa a 25°C	0,9125	0,9123
Densidad Absoluta a 25°C (g/ml)	0,9098	0,9096

Reportando una densidad relativa promedio de 0,9124 y una densidad absoluta promedio de 0,9097 g/ml

RESULTADOS

I. Caracterización del aceite de Palma

Humedad.-

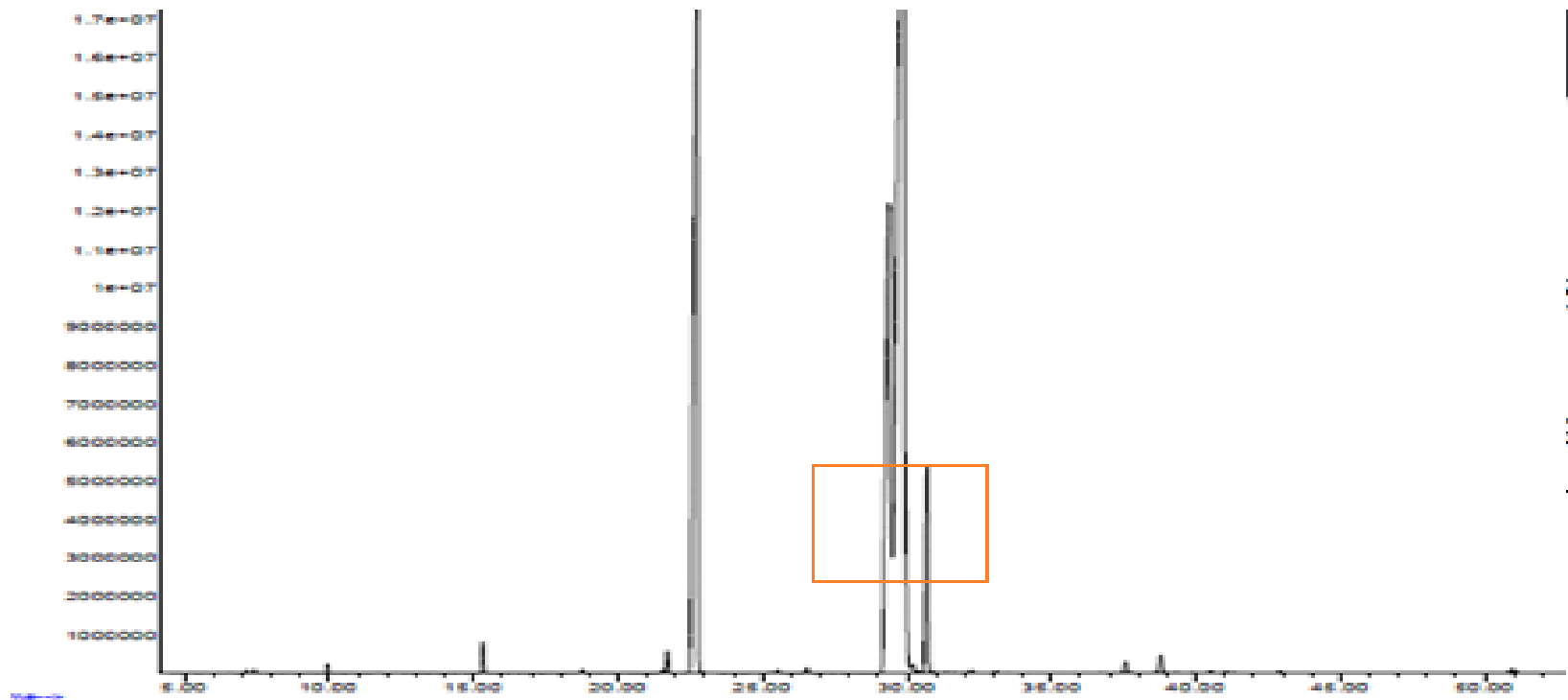
Datos Recolectados	Ensayo 1	Ensayo 2
m0 (g)	59,2238	59,2238
m1 (g)	63,7465	63,6654
m2 (g)	63,7485	63,6676
Contenido de Humedad y volátiles (%)	0,0442	0,0495

Reportando un contenido de humedad y compuestos volátiles en porcentaje promedio de 0,04685 %.

RESULTADOS

I. Caracterización del aceite de Palma

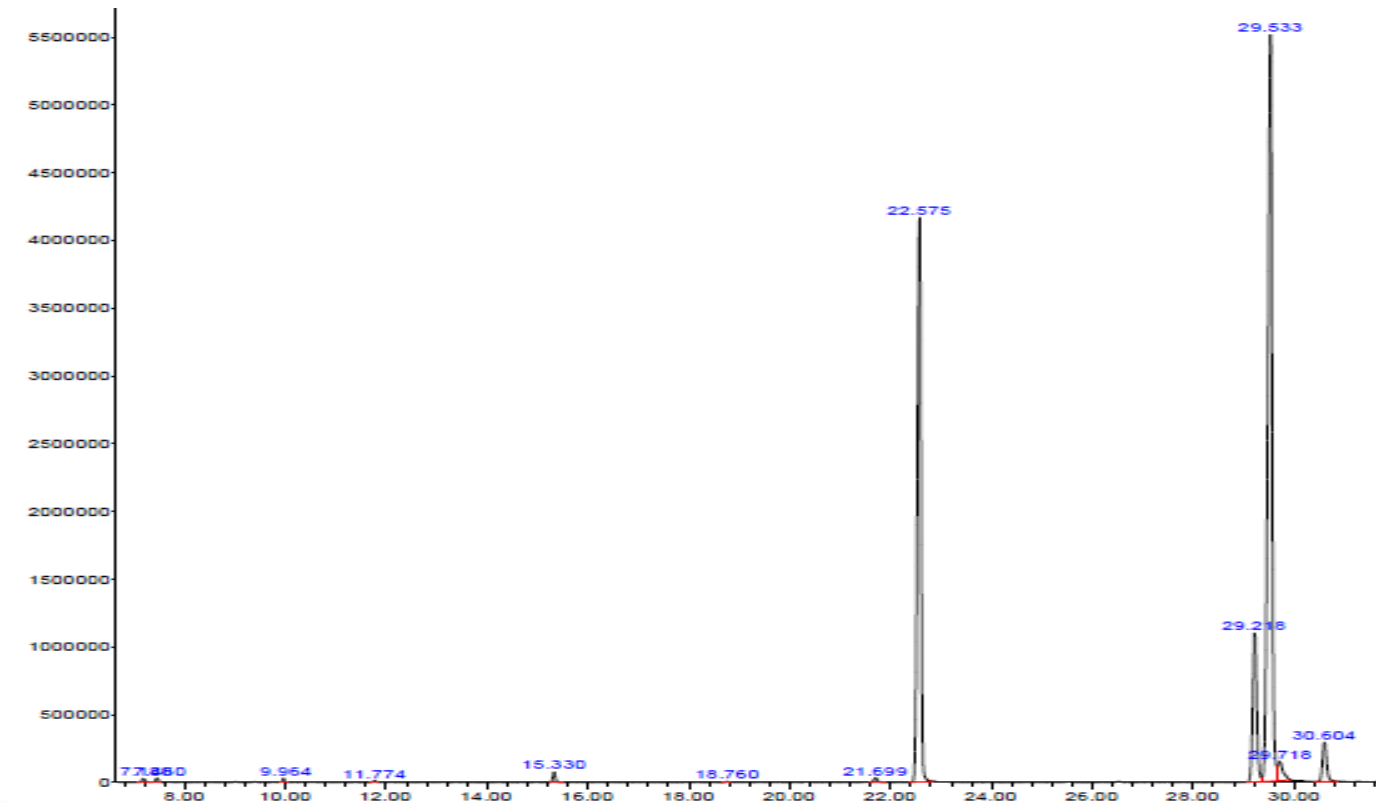
Contenido de Ácidos Grasos.-



RESULTADOS

I. Caracterización del aceite de Palma

Contenido de Ácidos Grasos.-



RESULTADOS

I. Caracterización del aceite de Palma

Contenido de Ácidos Grasos.-

Ácidos Grasos (Metil-éster)	Composición Porcentual (%)	Tiempo de Retención	Fórmula
Ácido Láurico C12	0,245	9,967	C12H24O2
Ácido Mirístico C14	0,450	15,334	C14H28O2
Ácido Palmitoleico C16	0,194	21,708	C16H30O2
Ácido Palmítico C16,1	33,180	22,555	C16H32O2
Ácido Linoleico C18	13,196	20,206	C18H32O2
Ácido Oleico C18,1	48,870	29,490	C18H34O2
Ácido Elóico C18,2	1,635	29,722	C18H34O2
Ácido Esteárico C18,3	2,228	30,602	C18H36O2

RESULTADOS

2. Síntesis del catalizador

Se prepararon 32,60 g de catalizador de potasio soportado en alúmina, reportando un volumen de poro para la alúmina de 1,55 g/ml. El catalizador se empleo para la síntesis de muestras de metil-ésteres en las muestras t1, t2, t3 y t4.

RESULTADOS

3. Síntesis de Biodiesel

Masa molar promedio del aceite de palma

Ácidos Grasos	Composición Porcentual (%)	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Masa molar de ácidos grasos (g/mol)	Masa molar exacta de ácidos grasos (g/mol)
Ácido Láurico C12	0,245	C12H24O2	200	638	1,563
Ácido Mirístico C14	0,450	C14H28O2	228	722	3,249
Ácido Palmitoleico C16	0,194	C16H30O2	254	800	1,552
Ácido Palmítico C16,1	33,180	C16H32O2	256	806	267,431
Ácido Linoleico C18	13,196	C18H32O2	280	878	115,861
Ácido Oleico C18,1	48,870	C18H34O2	282	884	432,011
Ácido Eloico C18,2	1,635	C18H34O2	282	884	14,453
Ácido Esteárico C18,3	2,228	C18H36O2	284	890	19,829
Peso molecular aproximado del aceite de palma (PMAP):					855,949

$$MAGi = ((PMAGi - 1) * 3) + 41$$

$$MEAGi = MAGi * \frac{\%AGi}{100}$$

RESULTADOS

3. Síntesis de Biodiesel

Cálculos para Síntesis de metil-ésteres

Se calcularon valores de conversión volumen-mol para: el aceite de palma 940,913 ml/mol y para el metanol 40,655 ml/mol

$$V_{i/mol} = \frac{\text{Peso molecular } i}{\rho_i}$$

Reactivos	Cantidades
Aceite de palma	60,00 ml
Metanol HPLC	15,55 ml
Catalizador de potasio soportado en alúmina	3 g

RESULTADOS

4. Caracterización de las muestras

	1 min	5 min	10 min	60 min
Metil Ésteres	Composición Porcentual (%)	Composición Porcentual (%)	Composición Porcentual (%)	Composición Porcentual (%)
Láurico	0	0	0	0,244
Mirístico	0	0	0	0,458
Palmitoleico	0	0	0	0
Palmítico	47,108	37,241	37,094	33,289
Linoleico	0	10,928	11,271	13,187
Oleico	52,892	51,832	49,934	48,961
Eloico	0	0	0	1,629
Esteárico	0	0	1,701	2,23

RESULTADOS

5. Caracterización de las muestras

Método de áreas (Cromatografía)

	1 min	5 min	10 min	60 min	M. Total
Metil ésteres	Área Relativa (cm2)	Área Relativa (cm2)	Área Relativa (cm2)	Área Relativa (cm2)	Área Relativa (cm2)
Láurico	0	0	0	0,00242496	0,00484317
Mirístico	0	0	0	0,0045468	0,00887915
Palmitoleico	0	0	0	0	0,00383418
Palmítico	0,00320633	0,006035	0,01716	0,3303	0,655039
Linoleico	0	0,001771	0,005214	0,130847	0,260522
Oleico	0,0036	0,0084	0,0231	0,4858	0,9648
Eloico	0	0	0	0,01616639	0,03228781
Esteárico	0	0	0,00078712	0,02212775	0,04399214
	0,00680633	0,016206	0,046261	0,992212	1,974198

RESULTADOS

5. Caracterización de las muestras

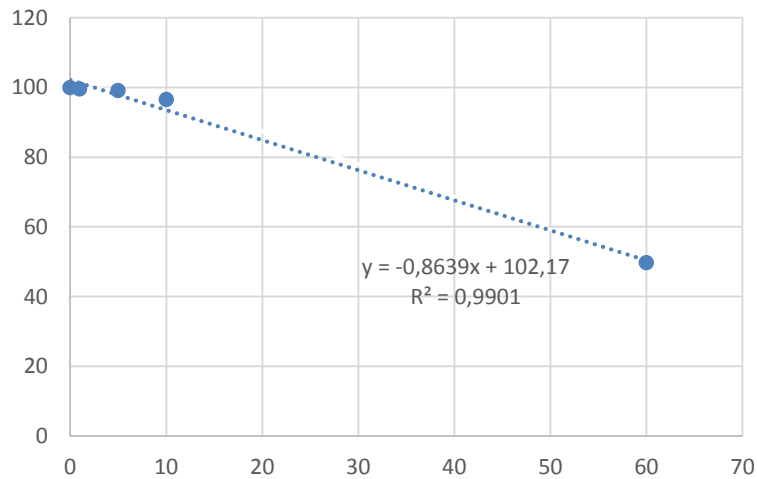
Método de áreas (Cromatografía)

Tiempo (min)	Concentración	Concentración
	de metil esteres (%)	de ácidos grasos (%)
t0=0	0	100
t1=1	0,3447	99,6553
t2=5	0,8209	99,1791
t3=10	3,3713	96,6287
t4=60	50,259	49,741

RESULTADOS

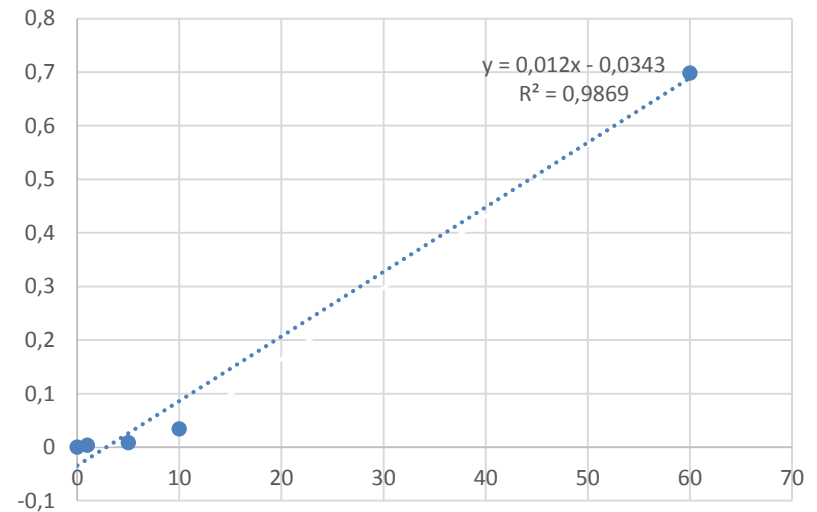
6. Parámetros y modelos cinéticos

Reacción de Orden 0



Gráfica de concentración (CA) Vs tiempo (t)

Reacción de Orden 1

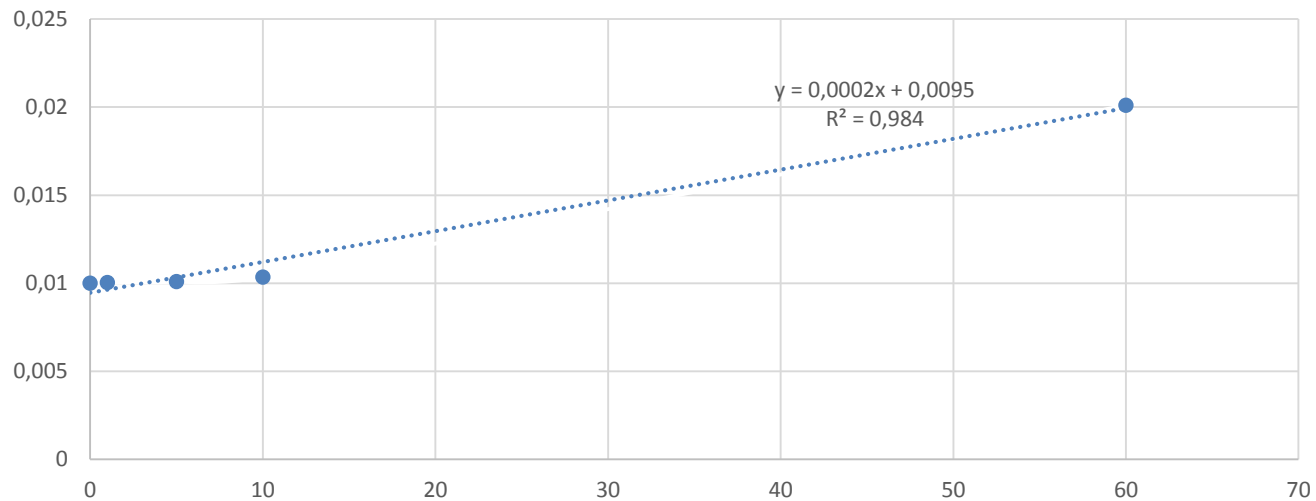


Gráfica de $\ln(C_{ao}/CA)$ Vs tiempo (t)

RESULTADOS

6. Parámetros y modelos cinéticos

Reacción de Orden 2



Gráfica del inverso de la concentración (CA) Vs tiempo (t)

RESULTADOS

6. Parámetros y modelos cinéticos (Método Integral)

$$\frac{dCA}{dt} = -K * CA^\alpha$$

$$\frac{dCA}{dt} = -0,8639 * CA^0$$

$$\int_{CAo}^{CA} dCA = \int_0^t -0,8639 * dt$$

$$CA - CAo = -0,8639 * t$$

$$CA = -0,8639 * t + CAo$$

Tiempo (min)	Concentración de Triglicéridos Experimental CAe (%)	Concentración de Triglicéridos		
		Calculada CA T	CAe-CA T	(CAe-CA) T
0	100	100	0	0
1	99,6553	99,1361	0,5192	0,26956864
5	99,1791	95,6805	3,4986	12,240202
10	96,6287	91,361	5,2677	27,7486633
60	49,741	48,166	1,575	2,480625
Sumatoria de la diferencia al cuadrado:				42,7390589

RESULTADOS

6. Parámetros y modelos cinéticos (Método Regresión no Lineal)

$$CA = [CA_0^{1-a} - (1-a) * k * t]^{\frac{1}{1-a}}$$

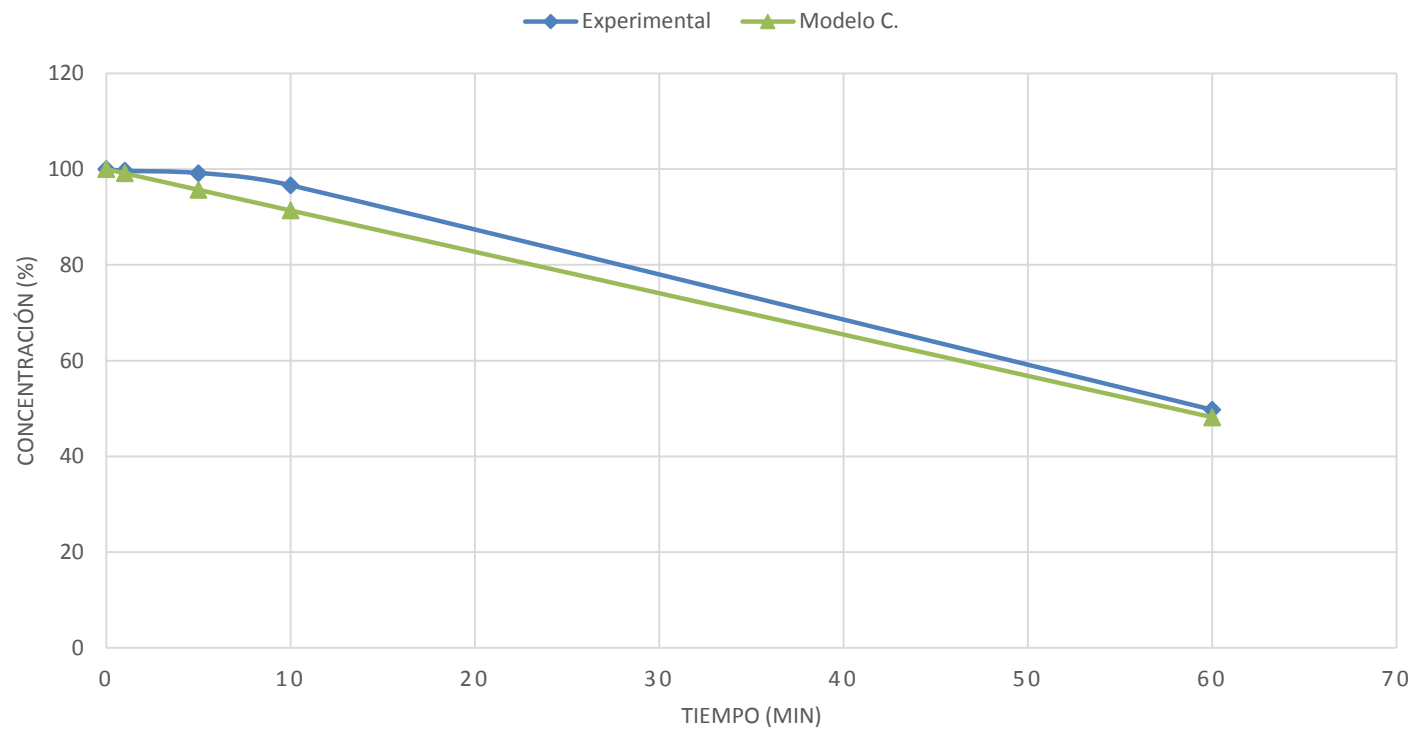
Tiempo (min)	Concentración de	Concentración de	CAe-CA _t	(CAe-CA _t)
	Triglicéridos Experimental CA _e (%)	Triglicéridos Calculada CA _t (%)		
0	100	100	0	0
1	99,6553	99,1804342	0,47486581	0,22549754
5	99,1791	95,902171	3,27692904	10,7382639
10	96,6287	91,8043419	4,82435808	23,2744309
60	49,741	50,8260515	- 1,08505153	1,17733682
Sumatoria de la diferencia al cuadrado:				35,4155292

$$CA = [CA_0^1 - 1 * 0,8195 * t]^1$$

RESULTADOS

6. Parámetros y modelos cinéticos (Discriminación de Modelos)

MODELO EXPERIMENTAL VS MODELO CINÉTICO



RESULTADOS

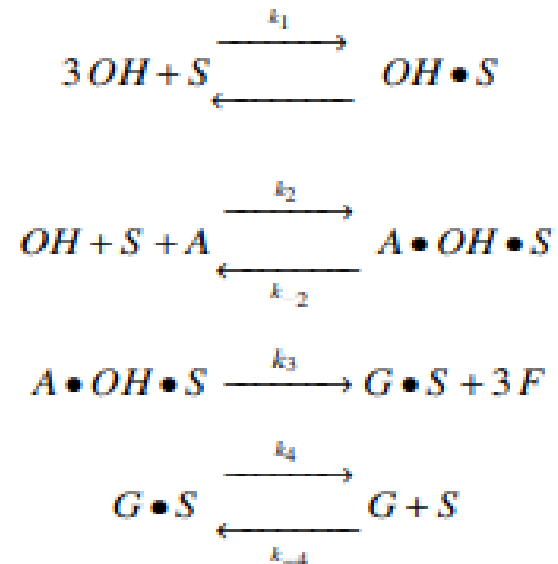
6. Parámetros y modelos cinéticos (Discriminación de Modelos)

	CAe	CAt
Media	89,04082	87,5425997
Varianza	484,401827	431,69395
Observaciones	5	5
Varianza agrupada	458,047889	CONTINÚA
Diferencia hipotética de las medias	0	
Estadístico t	0,11068537	
Valor crítico de t (una cola)	1,85954804	
P(T<=t) dos colas	0,9145923	
Valor crítico de t (dos colas)	2,30600414	

RESULTADOS

Efectos de adsorción y desorción

Modelo de Langmuir-Hinshelwood

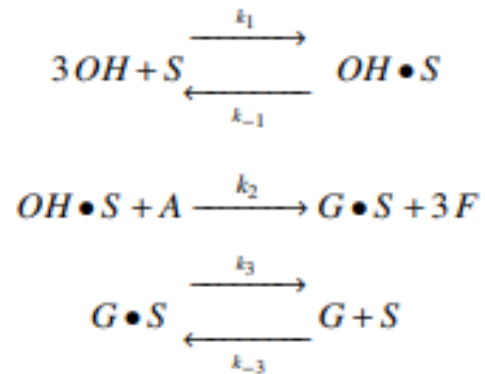


Fuente: (Fogler, 2006)

RESULTADOS

Efectos de adsorción y desorción

Modelo de Eley-Rideal



Fuente: (Fogler, 2006)

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- Se define como condiciones de reacción 55°C , presión atmosférica, una relación molar 6: 1 metanol aceite, la cual se definió como una relación volumétrica de 1:3,8585 respectivamente.
- El modelo cinético propuesto fue obtenido mediante la determinación de parámetros cinéticos por el método de regresión no lineal.
- Se determinaron las constantes cinéticas mediante el proceso de minimización de la sumatoria de cuadrados, en contraste del modelo Cinético teórico propuesto con los datos experimentales obtenidos por cromatografía de gases.
- Se aporta en el presente trabajo, mediante revisión bibliográfica dos modelos de reacción de la trans esterificación de triglicéridos para catalizadores heterogéneos activados.

RECOMENDACIONES

- Realizar muestras para tiempos intermedios, como los son 30 y 45 minutos, con el objetivo de proponer un modelo cinético con una mejor aproximación a la reacción de trans-esterificación de triglicéridos.
- Proponer modelos cinéticos a diferentes temperaturas de reacción de trans-esterificación de triglicéridos y determinar parámetros de relación y dependencia para el mismo.
- Caracterizar la especie activa formada en el catalizador.

GRACIAS