



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERO EN PETROQUÍMICA**

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

AUTOR: TINAJERO NARANJO, CRISTOPHER ALBERTO

DIRECTORA: VALBUENA SILVA, VIRGINIA ELIZABETH PhD.

LATACUNGA

2018



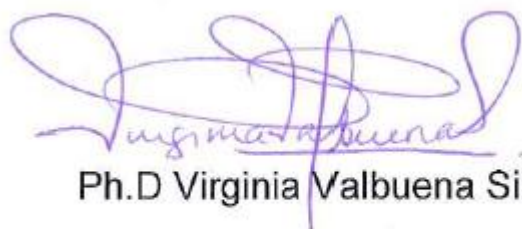
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el proyecto de investigación, **“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”** realizado por **CRISTOPHER ALBERTO TINAJERO NARANJO**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software antiplagio, el proyecto de investigación cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditar y autorizar a **CRISTOPHER ALBERTO TINAJERO NARANJO** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 27 de Agosto del 2018



Ph.D Virginia Valbuena Silva

DIRECTORA



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, CRISTOPHER ALBERTO TINAJERO NARANJO, con cedula de ciudadanía N° 0503299224 declaro que el presente proyecto de investigación **“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”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas. Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, 27 de Agosto del 2018

Christopher Alberto Tinajero Naranjo

C.C: 0503299224




DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, CRISTOPHER ALBERTO TINAJERO NARANJO, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la Biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación **“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”** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, 27 de Agosto del 2018



Cristopher Alberto Tinajero Naranjo

C.C: 0503299224

DEDICATORIA

Este proyecto se lo dedico a mis padres, mi abuela y mi tía, que con su apoyo y dedicación forjaron en mí, valores y responsabilidad.

A la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE por formar en mí al profesional en el que ahora soy.

A mis amigos, que nunca dejaron de esperar lo mejor de mí y me han acompañado en los momentos difíciles de la carrera.

Cristopher Tinajero

AGRADECIMIENTO

Agradezco a la Universidad Estatal de Bolívar por permitirme realizar mi proyecto de investigación en sus instalaciones y brindarme todo el apoyo necesario para la culminación del mismo.

A mis tutores el Dr. Hebert Molero y Dra. Virginia Balbuena que con su apoyo y paciencia pude salir adelante en mi trabajo de investigación.

Cristopher Tinajero

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA

CERTIFICACIÓN	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	iii
AUTORIZACIÓN	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTO	vi
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvi
ÍNDICE DE ANEXOS	xix
RESUMEN.....	xx
ABSTRACT.....	xxi

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes	1
1.2. Planteamiento del problema	3
1.3. Justificación e importancia	4

1.4.	Objetivos	5
1.4.1.	Objetivo general	5
1.4.2.	Objetivos específicos	6
1.5.	Hipótesis.....	6

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1.	Aceites vegetales y combustibles	7
2.2.	Metanol	8
2.3.	Biocombustibles.....	9
2.4.	Biodiesel	10
2.4.1.	Propiedades, ventajas y desventajas.....	12
2.5.	Trans-esterificación.....	13
2.6.	Catálisis heterogénea	14
2.6.1.	Métodos de preparación de catalizadores	15
2.6.2.	Mecanismo de reacción de trans-esterificación por catálisis Heterogénea	16
2.7.	Técnicas para medir el rendimiento de la reacción de trans- esterificación.....	16
2.7.1.	Cromatografía de gases.....	17

2.8.	Cinética química	19
2.8.1.	Velocidad de reacción.....	19
2.8.2.	Orden de reacción.....	20
2.8.3.	Energía de activación.....	21
2.9.	Modelo cinético	22
2.9.1.	Método de vidas medias	23
2.9.2.	Método de velocidades iniciales	25
2.9.3.	Método integral	26
2.9.4.	Regresión no lineal	27
2.9.5.	Discriminación de modelos	30
2.10.	Prueba T de Student.....	30

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1.	Definición de variables.....	31
3.1.1.	Variables independientes	31
3.1.2.	Variable dependiente.....	31
3.2.	Diseño Experimental	31
3.2.1.	Caracterización del aceite de palma	32
3.2.1.1.	Densidad	32

3.2.1.2. Humedad.....	34
3.2.1.3. Caracterización de ácidos grasos.....	35
3.2.1.4. Contenido de metil-ésteres.....	38
3.2.2. Síntesis del catalizador	40
3.2.3. Síntesis de biodiesel	44
3.2.3.1. Equipos para el modelo experimental.....	44
3.2.3.2. Descripción del sistema de producción	45
3.2.3.3. Condiciones de reacción	46
3.2.3.4. Cálculos para síntesis de metil-ésteres	46
3.2.4. Preparación y tratamiento de muestras	47
3.2.4.1. Purificación de las muestras.....	47
3.2.5. Caracterización de las muestras.....	50
3.2.5.1. Método de áreas (cromatografía)	51
3.2.6. Parámetros y modelos cinéticos	53
3.2.6.1. Discriminación de modelos (t student).....	54
3.2.7. Efectos de adsorción y desorción en la trans-esterificación.....	55

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

4.1. Caraterización del aceite de palma.....	56
--	----

4.1.1.	Densidad.....	56
4.1.2.	Humedad	57
4.1.3.	Caracterización de ácidos grasos	58
4.2.	Síntesis del cataizador	59
4.3.	Síntesis de biodiesel	60
4.3.1.	Cálculos para la síntesis de biodiesel	60
4.4.	Caracterización de las muestras	62
4.5.	Método de áreas (cromatografía).....	65
4.6.	Parámetros y modelos cinéticos	70
4.6.1.	Método integral	70
4.6.2.	Regresión no lineal	74
4.6.3.	Discriminación de modelos	75
4.7.	Efectos de adsorción y desorción en la trans-esterificación.....	77
4.7.1.	Modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	77
4.7.2.	Modelo de Elder-Rideral	78

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1.	Conclusiones	80
5.2.	Recomendaciones	81

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS82

ANEXOS85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades del Biodiesel vs Diésel.	12
Tabla 2: Materiales y Equipos empleados en la determinacion de densidad.	32
Tabla 3: Materiales y Equipos empleados en la determinaion de humedad.....	34
Tabla 4: Equipos empleados en Cromatografía.	38
Tabla 5: Condiciones empleadas en Cromatografía.	39
Tabla 6: Materiales, equipos y reactivos empleados en la sintesis del <i>catalizador</i>	40
Tabla 7: Materiales y equipos empleados para la sintesis de reacción.	45
Tabla 8: Materiales y equipos empleados para la purificación de las muestras.....	48
Tabla 9: Determinación de la densidad relativa y absoluta del aceite de palma.....	56
Tabla 10: Determinación del contenido de humedad y volátiles en el aceite de plama.	57
Tabla 11: Porcentaje de metil-ésteres detectados por cromatografía.....	59
Tabla 12: Datos obtenidos para el cálculo del peso molecular del	

aceite de palma.	61
Tabla 13: Cantidades establecidas para la síntesis de muestras.	62
Tabla 14: Composición porcentual de metil ésteres en la muestra de 1 min.	63
Tabla 15: Composición porcentual de metil ésteres en la muestra de 5 min.	63
Tabla 16: Composición porcentual de metil ésteres en la muestra de 10 min.	64
Tabla 17: Composición porcentual de metil ésteres en la muestra de 60 min.	64
Tabla 18: Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de 1 min.	66
Tabla 19: Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de 5 min.	67
Tabla 20: Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de 10 min.	67
Tabla 21: Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de 60 min.	68
Tabla 22: Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de aceite derivatizada.	69
Tabla 23: Composición porcentual de metil-ésteres y ácidos grasos en las muestras.	69
Tabla 24: Minimización de cuadrados para el modelo cinético 1.	73

Tabla 25: Minimización de cuadrados para el modelo cinético 2.74

Tabla 26: Prueba T de student para discriminación de modelos.77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ésteres de glicerol en el aceite.....	7
Figura 2: Estructura alcohol metílico	9
Figura 3: Trans-esterificación de ácidos grasos.	14
Figura 4: Diagrama del equipo para la cromatografía de gases.....	18
Figura 5: Gráfica de una cinética química.	19
Figura 6: Diagrama Energía de activación vs tiempo de reacción.....	22
Figura 7: Método de vidas medias.....	25
Figura 8: Reacción de orden cero	26
Figura 9: Reacción de primero orden	27
Figura 10: Reacción de segundo orden.....	27
Figura 11: Ejemplo de relación no lineal con Polymath.....	28
Figura 12: Regresión no lineal para obtener parámetros cinéticos.....	29
Figura 13: Gráfica de relación entre modelos cinéticos y el método experimental.	30
Figura 14: Baño maría empleado para la norma NTE INEN 0035.....	33
Figura 15: Baño maría empleado para el proceso de derivatización.....	36
Figura 16: Materiales y Equipos empleados en la determinacion de la densidad.	37

Figura 17: Cromatógrafo Agilent Technologies 7890A.	39
Figura 18: Sistema empleado en la determinación de volumen de poro.	42
Figura 19: Disperción de la gamma alúmina en forma acuosa.	42
Figura 20: Sistema empleado para la producción de metil ésteres.	45
Figura 21: Sistema empleado para el parado de la reacción a t tiempos.	47
Figura 22: Muestra centrifugada (Separación de fases).	49
Figura 23: Muestra lavada (Ultimo lavado).	49
Figura 24: Proceso de filtrado de las muestras diluidas.	50
Figura 25: Representación de área de un pico cromatográfico.	52
Figura 26: Corrida por triplicado de la muestra de 1 hora.	53
Figura 27: Cromatograma con deficiente separación de picos.	58
Figura 28: Cromatograma comparativo de las muestras de 1,5,10,20 y 60 min.	66
Figura 29: Gráfica de concentración (CA) Vs tiempo (t).	70
Figura 30: Gráfica de $\ln(C_{ao}/CA)$ Vs tiempo (t).	71
Figura 31: Gráfica del inverso de la concentración (CA) Vs tiempo (t).	71

Figura 32: Gráfica de Concentración experimental (CA) Vs

Concentración calculada.75

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: Tabla t de student	86
ANEXO B: Cromatograma Aceite de Palma	87
ANEXO C: Normalización de áreas t1, t2, t3 y t4.....	88

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta un estudio cinético de la reacción de trans esterificación de triglicéridos con alcohol metílico, utilizado como catalizador heterogéneo potasio soportado en alúmina con nitrato de potasio como sal precursora; El proceso metodológico implementado constó de siete pasos los cuales son: Caracterización del aceite de palma empleado, síntesis del catalizador de potasio soportado en alúmina, la reacción de síntesis de metil ésteres, toma de muestras en t_0 , t_1 , t_2 , t_3 y t_4 , caracterización de las muestras e implementación de modelos teóricos validándolos con comparación estadística y finalmente, se introdujeron conceptos de adsorción y desorción que tienen lugar en la reacción de trans-esterificación; Para el diseño del modelo cinético presentado se tomaron en cuenta diferentes métodos cinéticos como son el método Integral, de vidas medias y el método de regresión no lineal, con los cuales se realizó un contraste de los datos de concentración de triglicéridos obtenidos de manera teórica, con los datos que se obtuvieron de las reacciones a nivel de laboratorio, los mismos que se determinaron mediante cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC/MS) para conocer su composición relativa.

PALABRAS CLAVES

- **MODELO CINÉTICO**
- **BIODIESEL**
- **TRANSESTERIFICACIÓN**

ABSTRACT

In the present work, a kinetic study of the triglyceride trans esterification reaction with methyl alcohol, used as a potassium heterogeneous catalyst supported in alumina with potassium nitrate as a precursor salt, is presented; The methodological process implemented consisted of seven steps which are: Characterization of the palm oil used, synthesis of the potassium catalyst supported in alumina, the synthesis reaction of methyl esters, sampling in t_0 , t_1 , t_2 , t_3 and t_4 , characterization of the samples and implementation of theoretical models validating them with statistical comparison and finally, concepts of adsorption and desorption that take place in the trans-esterification reaction were introduced; For the design of the presented kinetic model, different kinetic methods were taken into account, such as the Integral, half-lives method and the non-linear regression method, with which a theoretical contrast of the triglyceride concentration data was carried out. with the data obtained from the reactions at the laboratory level, which were determined by gas chromatography with mass spectrometer (GC / MS) to know their relative composition.

KEYWORDS

- **KINETIC MODEL**
- **BIODIESEL**
- **TRANSESTERIFICATION**

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Entre las principales inquietudes de la sociedad actual se encuentra la dependencia a los recursos energéticos, por lo general a los de origen fósil, el uso de estas fuentes de energía genera problemas de contaminación. Por ello hoy en día la sociedad tiene la labor de buscar e implementar nuevas fuentes que sean técnicamente factibles, ambientalmente amigables y económicamente rentables. El biodiesel es el biocombustible que representa una de estas alternativas energéticas, ya que con el mismo se puede llegar a reemplazar de manera parcial y optimistamente total del diésel.

El biodiesel aparece como una alternativa factible para la disminución del consumo de combustibles no renovables, cuenta con gran viabilidad tecnológica, financiera y ambiental, que son los parámetros que se buscan para la producción de combustibles alternativos. Este resulta de una reacción conocida como trans-esterificación, con la cual se transforman los triglicéridos que se encuentran en aceites (por lo general de origen vegetal) en bio-ésteres, con la adición de un alcohol de baja cadena de carbonos como metanol y etanol; siendo que, hoy en día el etanol es en proporción el más utilizando en la producción de biodiesel en forma del etil-éster, debido a la obtención del etanol a bajos costos (Cano, 2009), aunque es apropiado denotar que en el presente trabajo se va a utilizar metanol como el alcohol de reacción con el cual se obtienen rendimientos superiores al 93%. (Medina M. , 2015)

El uso de biocombustibles como lo es el biodiesel como carburante Diésel ha tenido un largo recorrido a nivel mundial, la producción del mismo puede encontrarse a través de dos vías que son: la producción artesanal del biodiesel la cual es rentable debido a la

sencillez de su proceso de elaboración y por otro lado el biodiesel producido por empresas dedicadas por años a la producción de biocombustibles, en donde los procesos ya se encuentran automatizados y tecnificados. Estas dos vías de producción antes mencionadas tienen como deficiencia que no permiten una propagación adecuada del conocimiento científico, ya que en la producción artesanal por lo general no se cuenta con un proceso tecnificado ni controlado de modo que se obtenga un producto dispuesto para ser explotado en todas sus aplicaciones industriales y por otro lado el biodiesel elaborado de forma industrial no permiten que la información sobre sus procesos de reacción y técnicas de elaboración estudiadas estén al alcance de todos, debido a que se tienen intereses comerciales de por medio.

De igual manera, los estudios cinéticos realizados a la reacción de trans-esterificación de aceites han destacado por tener dos tipos de enfoques los cuales son complementarios entre sí: el enfoque empírico, que a partir de datos experimentales se correlaciona el orden de la reacción y demás medidas para una expresión cinética dada y un enfoque teórico, donde se plantea un mecanismo de reacción y se busca derivar del mismo una expresión cinética. En cualquier de los dos casos, la comprobación experimental de la expresión cinética propuesta es de gran importancia para establecer un modelo predictivo que se pueda usar en el diseño de reactores y en la optimización de la reacción.

Algunos estudios cinéticos de la reacción de trans esterificación utilizando diferentes aceites vegetales y diferentes alcoholes, mostraron que este proceso parte de triglicéridos y alcohol, formando con los mismos éster y glicerina teniendo como productos secundarios mono glicéridos y di glicéridos debido a los distintos ácidos grasos que se encuentran en el aceite vegetal. En general los estudios cinéticos realizados a la

reacción e trans-esterificación determinan cual es la influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción, encontrando de esta forma el modelo cinético que se ajuste a la reacción implementada. (Romero, 2003)

1.2.Planteamiento del problema

Según Peñafiel (2011), en su artículo del Diario “El Universo” del 17 de julio del 2011, el parque automotor en Ecuador incrementó en un 113% en los últimos 10 años, este es uno de los problemas que aquejan y contribuyen a la contaminación principalmente en las grandes ciudades debido a los gases emitidos por los vehículos.

Para evitar el incremento de los gases emitidos por los vehículos una alternativa es la producción de metil-ésteres y utilizarlo como aditivo o como sustituto de combustibles fósiles derivados del petróleo, es así como se pueden obtener grandes beneficios, así como una significativa reducción en las emisiones de dióxido de carbono, la ausencia de azufre y otros contaminantes ya que el biocombustible será de origen vegetal. (Perez, 2011)

En los últimos años, se han llevado a cabo estudios a través de los cual se ha planteado con objetivo el análisis de la reacción de trans-esterificación para la optimización de la producción de biodiesel, para esta se han analizado variables como, el tipo de materias primas empleadas, tiempos y temperaturas de reacción, con los cuales se ha logrado encontrar condiciones favorables para la elaboración de biodiesel, pero además de estas variables existen dos variables adicionales que manejan en si cualquier tipo de reacción, estas variables se encuentran dentro del modelo cinético de la reacción

y se conocen como velocidad de reacción y constante de velocidad, a través de las cuales es posible predecir la concentración de nuestro producto principal de reacción que en nuestro caso es la concentración del metil - éster a través de cualquier tiempo en la reacción.

El presente proyecto incluirá la propuesta de un modelo cinético para la reacción de trans-esterificación, utilizando aceite de palma y alcohol metílico, con potasio soportado en alúmina como catalizador heterogéneo de la reacción, el cual será validado de forma experimental, para establecer un modelo predictivo que se pueda usar en el diseño de reactores y en la optimización de la reacción.

1.3. Justificación e importancia

Existe una tendencia a la búsqueda de otras fuentes de energía que permitan el desarrollando de diferentes procesos, procurando reducir el impacto que tienen en la naturaleza. Entre las alternativas se encuentra la utilización de biocombustibles que ayuden a controlar los altos niveles de contaminación atmosférica, específicamente el biodiesel.

La síntesis de biocombustibles utilizando como materia prima biomasa ha sido un gran fruto de la biotecnología, ya que son una fuente renovable y pueden llegar a ser abundantes en lugares donde los combustibles líquidos derivados de petróleo no están disponibles (Stephanopoulos, 2008).

Por lo tanto, en años recientes se ha estudiado el impacto económico y ambiental de la producción de biocombustibles, resaltando la importancia del estudio de la producción de biodiesel, debido a que es un proceso potencial con el que es posible puede sustituir el consumo de combustibles derivados de petróleo. (Chisti, 2008).

En Ecuador existen pocos estudios rigurosos sobre la producción de biodiesel. La escasez de estudios previos acerca de biocombustibles tal vez se deba a que es un país productor de petróleo y esta actividad constituye una de las principales fuentes de ingreso, por lo que se ha marginado el estudio de combustibles ajenos a los combustibles fósiles.

Adicionalmente, la falta de una infraestructura de análisis capaz de estudiar en detalle los productos obtenidos luego de la reacción de trans-esterificación representan una debilidad para la producción de biodiesel o de metil ésteres como aditivo al diésel mineral utilizado en Ecuador. Este proyecto de titulación, mediante la determinación de la cinética de la reacción de trans-esterificación de triglicéridos mediante catálisis heterogénea, dará pautas para futuras investigaciones que permitan la producción a gran escala de biodiesel y con esto mejorar el proceso de producción utilizando catalizadores soportados en alúmina a nivel industrial y su comercialización a precios competitivos.

1.4. Objetivos

1.4.1. 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 un catalizador heterogéneo de potasio soportado en alúmina.

1.4.2. Objetivos específicos

- Establecer el mecanismo de la reacción de trans-esterificación del aceite vegetal utilizando alcohol metílico como reactivo y potasio soportado en alúmina como catalizador de la reacción.
- Proponer un modelo cinético para representar aceptablemente los datos experimentales de la reacción de trans-esterificación de aceite de palma con metanol y el uso de nitrato de potasio soportado en alúmina como catalizador heterogéneo.
- Determinar las constantes cinéticas de reacción para diferentes tiempos establecidos y contrastar los resultados obtenidos con el modelo teórico planteado.
- 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 trans-esterificación.

1.5. Hipótesis

Es posible obtener un modelo cinético para la trans-esterificación de triglicéridos utilizando nitrato de potasio soportado en alúmina como catalizador heterogéneo para la producción de biodiesel.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Aceites vegetales y combustibles

Los aceites vegetales son compuestos orgánicos que se consiguen a través de semillas u otras partes de las plantas, los aceites están constituidos por un 95% de triglicéridos, de 0,1 a 2% de di-glicéridos, de 0,1 a 2% de mono-glicéridos y de 0,3 a 4% de ácidos grasos, las estructuras de los ésteres de glicerol que se encuentran en el aceite vegetal se muestran en la Figura 1. (Elias, 2012)

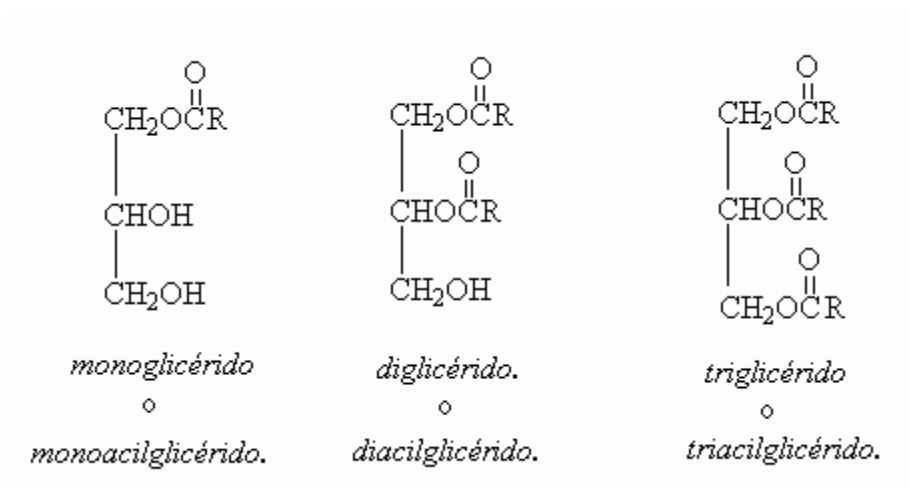


Figura 1. Ésteres de glicerol en el aceite

Fuente: (Montero, 2016)

Los aceites vegetales han sido estudiados como combustibles desde inicios del siglo 20, cuando Rudolph Diesel puso en marcha un motor de compresión utilizando el aceite obtenido del cacahuate, aun con este antecedente el uso de los aceites vegetales se postergo ya que los derivados del petróleo resultaban más económicos. (Serra, 2015)

Los biocombustibles buscan reemplazar el consumo de carburantes fósiles, debido al bajo impacto ambiental que poseen. Uno de los biocombustibles más relevantes que se puede citar es el biodiesel, el cual es utilizado como aditivo en motores de combustión

interna en forma de mezcla que contenga el 20 % y el 50 % del mismo o incluso en concentraciones del 100 % de biodiesel.

El biodiesel se obtiene a partir de aceites vegetales, el método más común para su producción es la transformación de los aceites vegetales a través de un proceso de combinación de un ácido graso con alcohol metílico e hidróxido de sodio (NaOH), llamado como reacción de trans-esterificación de triglicéridos, produciéndose un metil-éster que se puede utilizar como carburante. (Llanes, 2017)

El uso del biodiesel resulta beneficioso desde el punto de vista energético y medioambiental, por su bajo nivel de emisión de gases nocivos, como lo es el dióxido de carbono (CO₂), el cual es el principal causante del efecto invernadero. El biodiesel es un producto biodegradable y su ciclo de producción tiene además, un "efecto sumidero", es decir, la planta consume más CO₂ del que se emite en la combustión. (Maraffino, 2008)

Es por esto la necesidad de investigar combustibles renovables alternativos, no solo por la limitación del petróleo, sino también por los problemas de contaminación ambiental creciente. Por estas razones el objetivo de este trabajo es estudiar la obtención del biodiesel a partir de aceites vegetales y metanol, utilizando como catalizador heterogéneo de la reacción nitrato de potasio soportado en alúmina.

2.2. Metanol

El metanol es el principal componente del destilado en seco de la madera. Es uno de los disolventes considerados como "universales" y encuentra aplicación, tanto en el campo industrial como en diversos productos de uso doméstico, en la Figura 2 se presenta su estructura. (Primo, 2007)

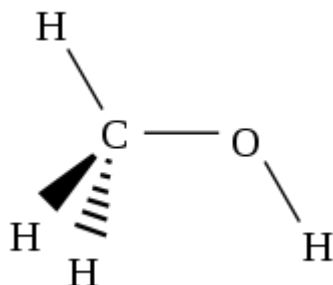


Figura 2. Estructura alcohol metílico

Fuente: (Primo, 2007)

El metanol se encuentra en el denominado alcohol de quemar, compuesto por los alcoholes metílico y etílico, también se encuentra en solventes, en barnices, tinturas de zapato, limpiavidrios, líquidos anticongelantes, etc. Además, los combustibles sólidos envasados también están compuestos por metanol.

Dentro de las principales propiedades del alcohol metílico o metanol, podemos encontrar que es un líquido incoloro, olor y sabor semejante al etanol, es muy volátil. En cuanto a los usos más comunes del metanol encontramos que es utilizado en: Síntesis química, solventes industriales, deshumidificante, anticongelante, en la industria del plástico, pinturas, curtido de pieles, etc. (Mayer, 2003)

2.3. Biocombustibles

Biocombustible es el término con el cual se designa a cualquier tipo de combustible que es producido a partir de biomasa (organismos vivos o sus desechos metabólicos). Los biocombustibles se caracterizan por ser renovables y pueden ser usados solos o

mezclados con combustibles convencionales como lo es el caso del Diesel. (Medina, 2012)

Son combustibles que se producen a partir de compuestos orgánicos transformados mediante: procesos biológicos, reacciones químicas como lo es la trans-esterificación, entre otros métodos. El propósito del uso de los biocombustibles es reducir el dióxido de carbono contenido en la atmósfera debido a la alta contaminación que los combustibles fósiles generan.

Los biocombustibles han sido estudiados como una prometedora alternativa al petróleo; la industria, los gobiernos y científicos que impulsan el uso de biocombustibles afirman que servirán como una alternativa a los combustibles fósiles, mitigando el efecto climático por medio de la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. (Medina, 2012)

Algunos biocombustibles son mezclados con otros combustibles, pero en menor cantidad para generar una disminución representativa de los gases de invernadero. Estos biocombustibles son producidos mediante procesos como la fermentación orgánica (para el etanol) o mediante procesos como la esterificación y trans-esterificación, los cuales son procesos que permiten convertir la materia orgánica en combustible.

2.4. Biodiesel

El biodiesel es un combustible líquido que se produce a partir de los ácidos grasos encontrados en aceites vegetales y grasas animales, algunos de estos aceites son obtenidos del girasol y la soja que son materias orgánicas que han sido ya utilizadas para este fin, pero en teoría el biodiesel se puede producir en base a cualquier aceite vegetal. (García, 2006)

El biodiesel es un combustible alternativo que será, a largo plazo, una alternativa viable para reemplazar el diésel actualmente usado. Debido a la sobreexplotación del petróleo este proyecto plantea un estudio cinético que podría contribuir a la optimización y al escalamiento de la reacción de trans-esterificación a través de la cual se produce convencionalmente el biodiesel, para con esto dar un paso para la sustitución de los combustibles fósiles que son una fuente no renovable y que se agotarán paulatinamente según como sean explotados.

Las principales propiedades del biodiesel son semejantes al gasóleo en cuanto a su densidad y cetanaje, presenta un punto de inflamación más elevado al gasóleo normal, por lo tanto, este puede ser combinado con diésel fósil para su uso en motores e incluso puede ser sustituido si el motor es adaptado adecuadamente, con respecto a este último punto los motores de combustión interna comerciales basados en diésel pueden ser usado hasta con un 10 % de la composición del diésel sin ningún tipo de modificación adicional al motor. (Jachmanián, 2012)

La definición de biodiesel propuesta por las especificaciones ASTM (American Society for Testing and Material Standard) que en español significa, Asociación Americana para pruebas y estándar de materiales, describe como ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, tales como aceites vegetales o grasas de animales, al biodiesel y que se emplean en motores de ignición por compresión.

Algunos de los beneficios que se genera al utilizar biodiesel es la lubricación que presenta este combustible y esto ayuda a una mayor vida útil de los motores, otro beneficio del biodiesel es que presenta un punto de inflamación oscilando los 150°C, esto facilita su almacenamiento y transporte. Al realizar la combustión del biodiesel este no

genera dióxido de azufre, por lo tanto es menos contaminante para el ambiente, generando gases no toxicidad, que no afecten al ser humano. (Jiménez, 2008)

2.4.1. Propiedades, ventajas y desventajas

El Biodiesel es el combustible alternativo, el cual puede ser empleado en un motor diésel, sin requerir ningún tipo de modificación ya que posee propiedades similares al combustible mismo; este es un biocombustible que al ser sometido a distintas condiciones en las que opera, permanezca estable y por otra parte sea limpio al quemarlo.

El biodiesel es un combustible ideal por sus bajas emisiones, lo cual es ideal para el área marina, parques nacionales, bosques y sobre todo en las grandes naciones como por ejemplo Estados Unidos que lo utiliza en sus distintas mezclas para el transporte público. (Rodríguez et al., 2007)

A continuación en la Tabla 1 se detallan las propiedades físicas y químicas del biodiesel y del diésel, presentando las normas ASTM (Asociación Americana de Ensayo de Materiales), las cuales están establecidas para obtener un producto uniforme y de buena calidad.

Tabla 1.

Propiedades del Biodiesel vs Diésel

PROPIEDADES	BIODIESEL	DIÉSEL
Norma de combustible	ASTM D975	ASTM PS121
Composición	C12-C22 FAME	C10-C21 HC

CONTINÚA



Metil-éster	95,5-98%	-
	(normas)	
Carbono (% peso)	77	86,5
Azufre (% peso)	0-0,0024	0,05 máx.
Agua (ppm)	0,05% máx.	161
Oxígeno (% peso)	11	0
Hidrógeno (% peso)	12	13
N° de cetano	48-55	40-55
PCI (KJ/Kg)	37,700	41,860
Viscosidad cinemática (40°C)	1,9-6	1,3-4,1
Punto de Inflamación (°C)	100-170	60-80
Punto de ebullición (°C)	182-338	188-343
Gravedad específica (Kg/l) (60°C)	0,88	0,85
Relación aire-combustible	13,8	15

Fuente: (Sarmiento, 2008)

2.5. Trans-esterificación

La reacción de trans-esterificación se da a partir de un ácido graso contenido en los aceites y grasas que con la combinación de un alcohol genera metil-ésteres y glicerina, en el presente trabajo de investigación los reactivos fueron aceite de palma y alcohol metílico, la reacción se presenta en la Figura 3, mediante el siguiente esquema.

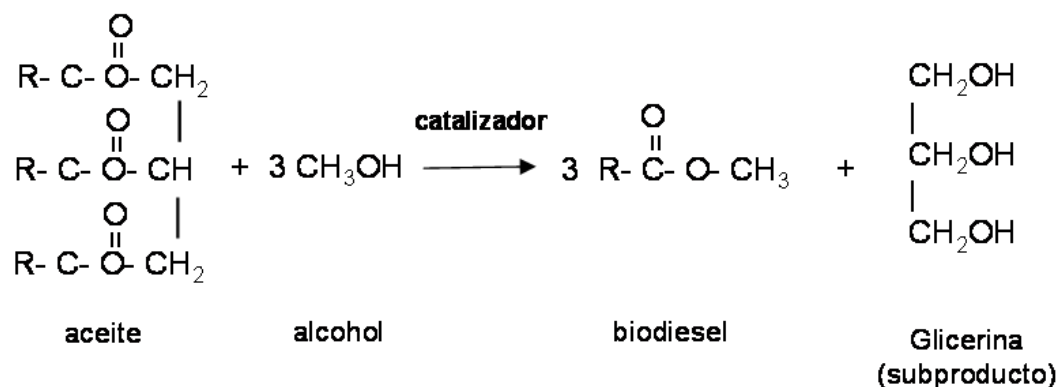


Figura 3. Trans-esterificación de ácidos grasos.

Fuente: (Bulla, 2014)

El tratamiento a dar a los compuestos secundarios y residuos obtenidos con la reacción no es de impacto medioambiental, ya que éstos pueden ser utilizados para generar diversos productos derivados.

2.6. Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea es considerada el área del conocimiento que trata del estudio de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando cierto material al que se denomina catalizador, actúa sobre los reactivos afectando en ellos la velocidad y dirección de la reacción, en otras palabras su actividad y su selectividad de transformación en los diferentes productos viables termodinámicamente. En catálisis heterogénea, al catalizador se lo encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos, comúnmente el catalizador heterogéneo se presenta en fase sólida, mientras que los elementos reactantes en fase líquida. (Bender, 2003)

2.6.1. Métodos de preparación de catalizadores

Para la preparación de un catalizador heterogéneo hay que tomar en cuenta la reacción para la cual va a ser utilizado, cada reacción necesita de un tipo de catalizador especial o incluso en diferentes concentraciones, dependiendo a la vez de los reactivos implicados en la misma. Por otra parte también se considera también el costo, disponibilidad y rendimiento de la reacción.

Los métodos de preparación de catalizadores según IUPAC son los siguientes:

- **Deposición:** Este método consiste en impregnar un catalizador sobre un soporte como lo es la alúmina, la zeolita, etc. Por lo general los componentes que generan zonas activas del catalizador son compuestos metálicos, que se depositan sobre un material poroso inactivo, para aumentar en este el área de contacto.
- **Precipitación:** En este método los iones del componente activo precipitan con los iones soporte; después este producto es filtrado secar por unas horas, por último el sólido es calcinado y reducido.
- **Eliminación selectiva:** Este método consiste en la reacción de un precursor que se disuelve selectivamente con un compuesto en el material, dejando el agente activo en una fase sólida.
- **Impregnación humedad incipiente:** Este método utiliza una disolución de los precursores con exceso de disolvente y esto es idóneo a la hora de preparar catalizadores soportados en los que importa que exista una alta interacción de los iones para la formación de fases mixtas. El método de impregnación por humedad incipiente es el método más cuidadoso con el que se puede obtener catalizadores altamente dispersos, por lo cual se seleccionó para la preparación del catalizador

de potasio soportado en alúmina con nitrato de potasio como sal precursora.
(Romero, 1998)

2.6.2. Mecanismo de reacción de trans-esterificación por catálisis heterogénea

A continuación se detalla el mecanismo catalítico sobre la superficie del catalizador de nitrato de potasio soportado en alúmina para la reacción de la trans esterificación:

- Primero, las moléculas de metanol hacen contacto con las zonas activas del catalizador durante la agitación.
- La desprotonación del alcohol se produce sobre la superficie del catalizador al actuar este como base fuerte.
- A continuación se produce la atracción polarizada del nucleófilo generado.
- Se genera un intermedio momentáneo con una carga negativa en el antiguo grupo carbonilo, los electrones libres se unen de nuevo con el carbono y rompen el enlace de la molécula.
- Se forma un metil-éster de un ácido graso.
- El catión hidrogeno se conecta oxigeno de la molécula formando un diglicérido, el cual ya no se encuentra unido al catalizador, quedando libre la superficie del catalizador.

2.7. Técnicas para medir el rendimiento de la reacción de trans-esterificación

Determinar el rendimiento y/o la conversión de la reacción de trans-esterificación resulta particularmente difícil, ya que para medir el rendimiento se requiere conocer la composición de los componentes, en la trans-esterificación esto se complica por la

variedad de componentes productos de la reacción, en los cuales se pueden destacan los siguientes:

- Ácidos grasos libres
- Mezcla de Alquil-ésteres.
- Mono-glicéridos.
- Diglicéridos.
- Triglicéridos.
- Jabones.

Para los cuales cabe resaltar que por medio de decantación, filtrado y lavado se tratara de reducir los mismos dejando solo de mezcla de alquil esterres, que en el caso del presente proyecto de investigación nos referimos a metil-ésteres. (Medina J. , 2011)

Existen algunas técnicas de cuantificación para el rendimiento de la reacción de trans-esterificación en el ámbito de la espectroscopia y la cromatografía. La cromatografía a más de ser una técnica eficiente de separación, permite también cuantificar el contenido de metil-ésteres y determinar el rendimiento y/o conversión de la reacción, una vez que se conoce también los triglicéridos que reaccionaron. Los principales métodos cromatográficos de análisis para la trans esterificación son:

- Cromatografía líquida de alta resolución
- Cromatografía de gases

2.7.1. Cromatografía de gases

Es un método de análisis, en el que la muestra se volatiliza y es inyectada a la cabeza de una columna cromatográfica, obteniendo a través de este proceso picos de elución

con colas, a través de los cuales es posible determinar la concentración relativa de los compuestos de los cuales está formada la muestra (Barquero, 2006), el equipo de cromatografía de gases está compuesto por las siguientes partes (Figura 4).

- Un inyector en el que inyecta y acondiciona la muestra a analizarse.
- Una columna cromatográfica en donde se produce la separación de los componentes de la muestra, la cual es arrastrada por un gas portador que por lo general es Helio de alta pureza. Esta separación ocurre debido a la afinidad de cada componente de la muestra sobre la fase estacionaria de la columna.
- Un horno dentro del cual se encuentra la columna y este permite a los componentes de la muestra llegar a sus temperaturas de ebullición para ser separados dentro de la columna.
- Un detector que identifica los componentes que salen de la columna según su orden en que salida, en el presente trabajo el detector utilizado fue el espectrómetro de masas.

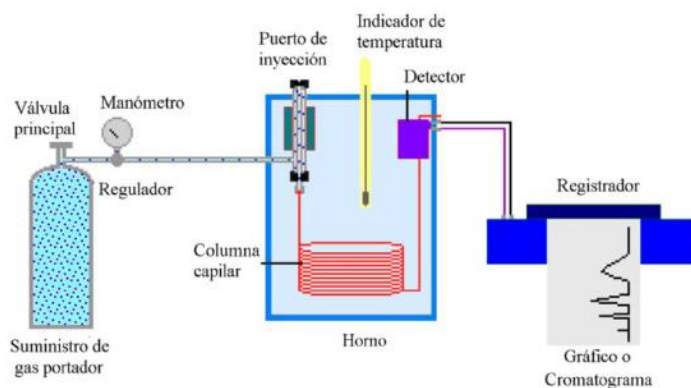


Figura 4. Diagrama del equipo para la cromatografía de gases.

Fuente: (Barquero, 2006)

2.8. Cinética química

La cinética química es el estudio de los mecanismos que tienen lugar en una reacción química y principalmente de las velocidades a las que esta tiene lugar. Para el estudio de la cinética de una reacción química es fundamental la variable tiempo y se estudia el cambio que sufren reactivos al convertirse en productos, como se puede ejemplificar en la Fig. 5. (Harris, 2003)

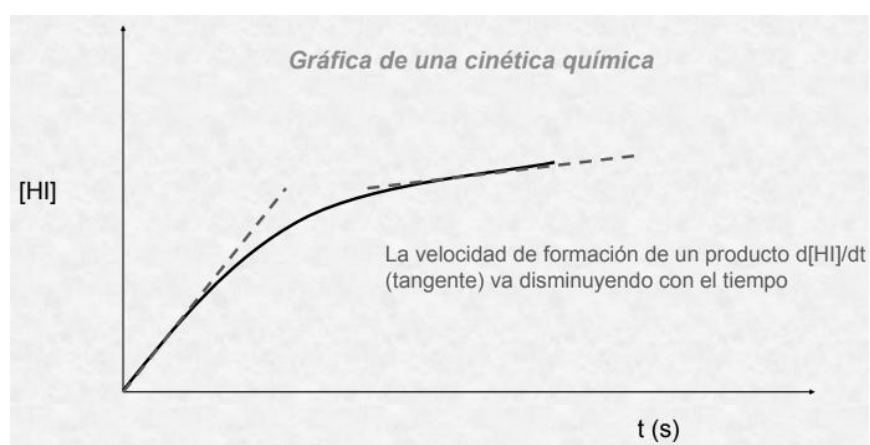


Figura 5. Gráfica de una cinética química.

Fuente: (Harris, 2003)

A continuación se detallan las variables fundamentales que intervienen en la cinética de una reacción y son la velocidad de reacción, el orden de reacción y la energía de activación.

2.8.1. Velocidad de reacción

La velocidad de reacción está dividida por la velocidad de formación y la velocidad de descomposición. Esta velocidad no es constante y es dependiente de varios factores, como la concentración de los reactivos, la presencia de un catalizador que acelere la

reacción, la temperatura de reacción y las fases de los reactivos, en otras palabras si la reacción se da en fase homogénea o heterogénea. (López, 1996)

El factor más influyente en la velocidad de la reacción es la concentración de los reactivos. Cuantas más partículas existan en cierto volumen, mayor es el número de colisiones que hay entre las partículas por unidad de tiempo. Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den colisiones entre las moléculas, y la velocidad de reacción es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de colisión y con ella la velocidad de la reacción.

Por ejemplo, para una reacción de descomposición como: $A \rightarrow B + C$, la ley de la velocidad de formación es la siguiente:

$$v_R = - \frac{dCA}{dt}$$

En donde v_R es la velocidad de la reacción, dCA es la reducción de la concentración del reactivo principal A y dt es el tiempo que transcurre en la reacción.

De igual forma la ley de la velocidad de la reacción puede ser escrita tanto para disminución de reactivos como para generación de productos, como se muestra a continuación:

$$v_R = - \frac{dCA}{dt} = \frac{dCB}{dt} = \frac{dCC}{dt}$$

2.8.2. Orden de reacción

Cada reacción se puede expresar con una ecuación diferente, que describe cuantas partículas del reactivo reaccionan entre ellas, para formar una cantidad de partículas del

producto. Para determinar el orden de una reacción se utiliza la ley de la velocidad, por ejemplo una reacción de la siguiente forma: $Aa+Bb \rightarrow Cc+dD$, se representa con la ecuación:

$$v = k[A]^n[B]^m \dots$$

En donde m y n son los órdenes de la reacción parciales y k es la constante de velocidad, la cual está en función de la temperatura propia de la reacción y si lo hay también del catalizador. (Harris, 2003)

2.8.3. Energía de activación

En 1888, el químico sueco Arrhenius propuso que las moléculas deben poseer una cantidad mínima de energía para que estas reaccionen. Esa energía proviene de la energía cinética de las moléculas que colisionan (Garófalo, 2002). La energía cinética es aquella que da paso a las reacciones, por esto si las moléculas se mueven muy lento estas solo rebotarán al chocar con otras moléculas y no ocurrirá la reacción.

Una colisión con energía de activación alta, consigue que los átomos de las moléculas alcancen el estado de transición. Pero para que la reacción se lleve a cabo es necesario también que las moléculas estén orientadas correctamente.

La constante de la velocidad de una reacción (k) depende también de la temperatura ya que la energía cinética depende de ella. La relación entre la constante de velocidad de la reacción y la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius representada en forma de logaritmos naturales:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

A continuación en la Figura 6, se ejemplifica un diagrama de la energía de activación, para una reacción exotérmica y una reacción endotérmica.

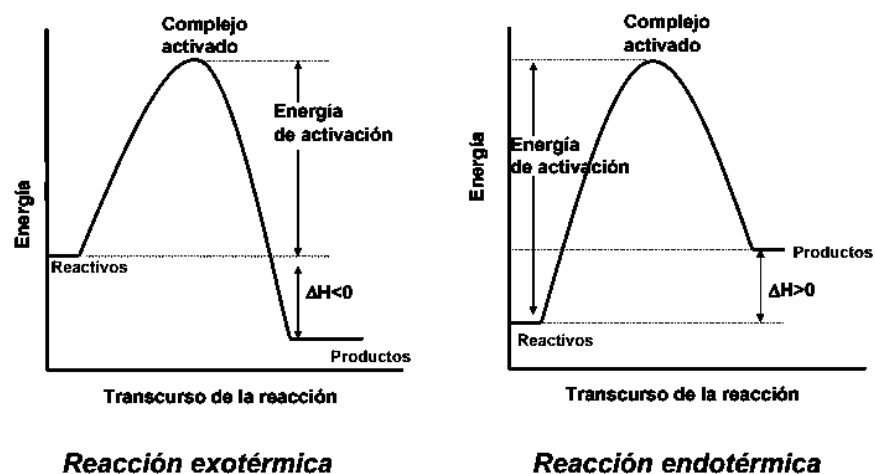


Figura 6. Diagrama Energía de activación vs tiempo de reacción.

Fuente: (Garófalo, 2002)

2.9. Modelo cinético

Un modelo es aquel que es capaz de predecir el comportamiento de una reacción y por lo tanto representar sus datos experimentales, describiendo las concentraciones, temperaturas y otros factores, en todo momento de la reacción, para la aplicación del modelo cinético es necesario buscar un mecanismo, para lo cual se toma en cuenta: el tipo de reacción, el catalizador y el diseño mecánico de la misma. (Navarro, 2017)

Junto con las consideraciones mencionadas anteriormente y la manipulación apropiada de los datos experimentales es posible hallar un modelo que explique el comportamiento de la reacción.

Para el presente proyecto de investigación se utilizarán como técnica las medidas de concentración contra tiempo en un reactor intermitente, para lo cual se han investigado

los mecanismos a través de los cuales se puede producir el modelo cinético, los métodos son: (Fogler, 2006)

- Diferencial
- Integral
- Vidas medias
- Velocidades iniciales
- Regresión Lineal
- Regresión no lineal

A continuación se describen los métodos principales para la creación del modelo cinético.

2.9.1. Método de vidas medias

La vida media de una reacción o tiempo medio ($t_{1/2}$), representa el tiempo en que se ha consumido la mitad del valor inicial del reactivo durante la reacción, este método consiste en establecer la relación entre la vida media con la concentración inicial del reactivo, calculando con esto la velocidad de reacción y el orden de la misma, tomando en cuenta que también se deberá utilizar uno de los reactivos como exceso en la reacción para poder acomodar la ecuación de la ley de velocidad reacción de la reacción de la siguiente forma:

$$-r_A = kCA^a$$

En donde:

$-r_A$: Velocidad de reacción.

K : Constante de velocidad de reacción.

CA : Concentración del reactivo A en un tiempo t .

a : Orden de reacción.

Para la reacción " $A \rightarrow \text{productos}$ ", un balance de moles de la especie A en un sistema de reacción a volumen constante, tiene la siguiente expresión:

$$-\frac{dCA}{dt} = -r_A = kCA^a$$

Integrando la ecuación diferencial con la condición inicial $CA = CA_0$ en $t = 0$, la ecuación es acomodada como se muestra a continuación:

$$t = \frac{1}{kCA_0^{(a-1)}(a-1)} \left[\left(\frac{CA_0}{CA} \right)^{(a-1)} - 1 \right]$$

En donde:

t Tiempo de la reacción.

CA_0 Concentración inicial del reactivo A.

Tomando en cuenta que el tiempo es el tiempo de vida media y que el mismo representa que se ha consumido la mitad del reactivo principal, es decir que $t = t_{1/2}$ cuando $CA = \frac{1}{2}CA_0$ y sustituyéndolo en CA obtenemos:

$$t_{1/2} = \frac{2^{(a-1)} - 1}{k(a-1)} \left(\frac{1}{CA_0^{(a-1)}} \right)$$

Alterando la ecuación mediante logaritmos naturales, la misma se puede acomodar de la siguiente manera:

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{(a-1)} - 1}{(a-1)k} + (1-a)\ln CA_0$$

La ecuación logarítmica se representa en la Figura 7, y denota que la pendiente de esta ecuación es " $(1 - a)$ " y por lo tanto el orden de la reacción es de uno menos la pendiente de la recta formada.

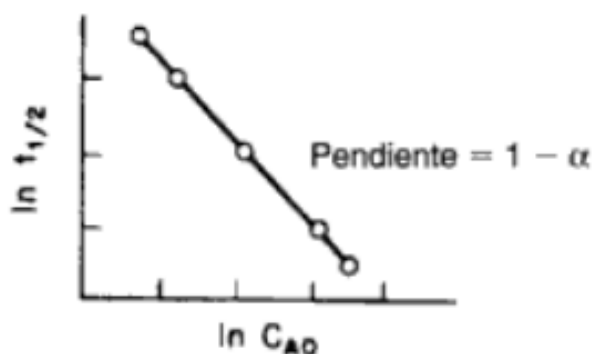


Figura 7. Método de vidas medias

Fuente: (Fogler, 2006)

A través de las variables cinéticas calculadas se calcula el modelo cinético en base a la ecuación diferencial de CA.

2.9.2. Método de velocidades iniciales

En este método se realizan una serie de experimentos a diferentes concentraciones iniciales, C_{AO} , para determinar la velocidad de reacción inicial, $-r_{AO}$, para cada experimento, esto se realiza extrapolando los datos obtenidos hasta el tiempo cero y una vez que se obtiene dicha variable cinética se procede a montar el modelo cinético en base a un balance que utiliza el método del reactivo en exceso de la forma:

$$-r_{AO} = KC_{AO}^a$$

El orden de reacción se obtiene de la gráfica de la ecuación logarítmica obtenida en base a la ecuación de velocidad de reacción. (Fogler, 2006)

2.9.3. Método integral

Este método consiste en suponer el orden de la reacción a estudiar e integrar la ecuación diferencial que es utilizada para modelar un sistema por lotes, lo siguiente es realizar una gráfica concentración versus tiempo y si la misma es lineal, la suposición del orden de reacción es correcta. A continuación se presenta la ecuación diferencial tratada y se muestran las gráficas para órdenes de reacción de orden cero, primero y segundo.

La ecuación de un reactor por lotes a volumen constante, se maneja con la siguiente ecuación diferencial como su balance molar:

$$\frac{dCA}{dt} = r_A$$

Integrando con $CA = CA_0$ en $t = 0$, tenemos:

$$CA = CA_0 - Kt$$

Si esta ecuación es graficada en CA vs el tiempo, su pendiente será igual a su constante de velocidad (k), como ejemplo de posibles graficas a continuación se presentan las gráficas de orden cero, primer y segundo orden, Figura 8, 9 y 10, respectivamente.

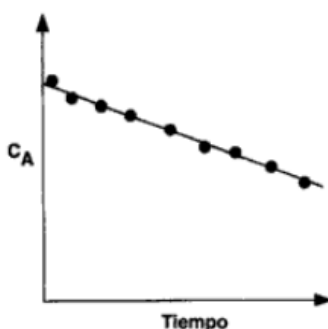


Figura 8. Reacción de orden cero

Fuente: (Fogler, 2006)

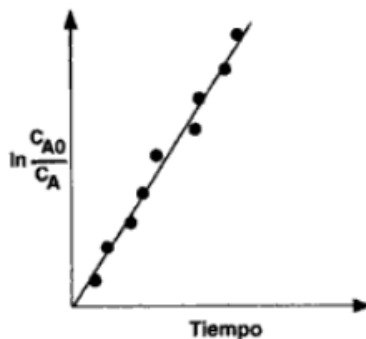


Figura 9. Reacción de primer orden

Fuente: (Fogler, 2006)

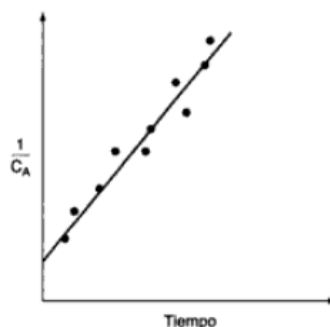


Figura 10. Reacción de segundo orden

Fuente: (Fogler, 2006)

2.9.4. Regresión no lineal

En este método se buscan los parámetros cinéticos que son: la constante de velocidad y el orden de reacción los cuales pretenden minimizar la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores obtenidos de forma teórica y experimental, permitiendo así encontrar las mejores estimaciones para los valores de los parámetros cinéticos. Para minimizar dichos parámetros hay que apoyarse en un software de regresiones no lineales que interactúe con la siguiente ecuación:

$$tc = \frac{1}{k} * \frac{(0.05)^{(1-\alpha)} - CA^{(1-\alpha)}}{(1-\alpha)}$$

En donde se busca minimizar la suma de los cuadrados con los valores del orden de reacción (α) y de la constante de velocidad de reacción (k), para los cuales se brindan valores estimados iniciales para que comience la iteraciones en el programa matemático seleccionado, realizando en el mismo dos regresiones en las cuales se obtendrán: primero los valores para el orden de reacción y constante de velocidad para iniciar una segunda estimación y segundo los valores reales de los mismos, a continuación se representa un ejemplo realizado utilizando el software matemático Polymath, Figura 11.

Resultados de Polymath
 Ejemplo 5-3. Uso de regresión para encontrar los parámetros de la ley de velocidad 08-05-2004

Regresión no lineal (L-M)

Modelo: $t = (.05^{1-a} - Ca^{1-a}) / (k^{1-a})$

Variable	Suposición inicial	Valor	Confianza del 95%
a	3	2.04472	0.0317031
k	0.1	0.1467193	0.0164118

Valores para regresión no lineal
 Número máximo de iteraciones = 64

Precisión

R² = 0.9999717
 R²adj = 0.999966
 Rmsd = 0.2011604
 Varianza = 0.3965618

Figura 11. Ejemplo de relación no lineal con Polymath.

Fuente: (Fogler, 2006)

Este procedimiento permite variar los dos parámetros mencionados, de tal forma que se obtenga el valor mínimo de los cuadrados en relación a las variables teóricas y experimentales como se muestra en Figura 12.

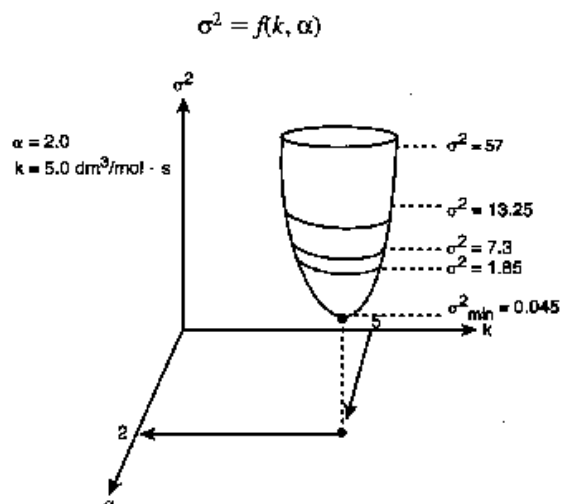


Figura 12. Regresión no lineal para obtener parámetros cinéticos.

Fuente: (Fogler, 2006)

Una vez seleccionado el método a utilizar se debe aplicar el siguiente algoritmo para el análisis de los datos:

1. Postular una ley de velocidad de reacción implementando el método del reactivo en exceso.
2. Realizar el balance molar para la reacción según el tipo de reactor implementado.
3. Procesar los datos obtenidos en términos de la variable media
4. Buscar todas simplificaciones posibles en las ecuaciones planteadas.
5. Calcular la velocidad de reacción ($-r_A$) en función de CA.
6. Analizar el modelo cinético, realizando el estudio comparativo entre la fase teórica y experimental.

2.9.5. Discriminación de modelos

La discriminación de modelos consta en verificar que la ecuación planteada para el modelo cinético se mantenga en un límite de confianza hasta del 95% en relación a los datos obtenidos de la fase experimental, estos datos se pueden verificar por métodos estadísticos como lo son: chi cuadrado, T de student, entre otros, incluyendo en estos métodos una gráfica en donde se pueda apreciar la forma de curva de reacción entre la parte experimental y teórica Figura 13.

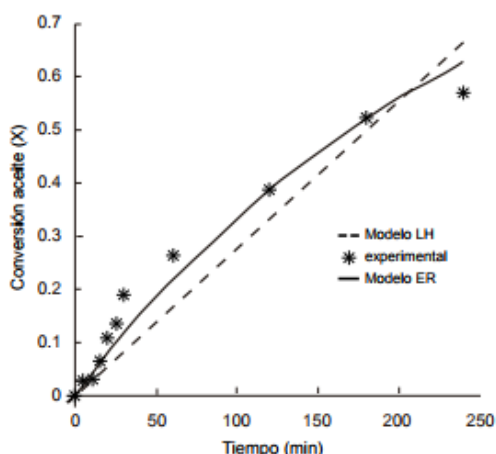


Figura 13. Grafica de relación entre modelos cinéticos y el método experimental.

Fuente: (Fogler, 2006)

2.10. Prueba T de Student

Permite decidir si dos variables aleatorias gaussianas con la misma varianza, tienen medias diferentes, esta prueba estadística puede implementarse en varios contextos decidiendo si una diferencia en la media muestral entre las muestras es estadísticamente significativa y con esto afirmar o no que las mismas corresponden a distribuciones de probabilidad de media poblacional distinta. (Olea, 2012)

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Definición de variables

3.1.1. Variables independientes

- Parámetros cinéticos
- Tiempos de reacción

3.1.2. Variable dependiente

- Modelo cinético.

3.2. Diseño experimental

El proceso que se utilizó para establecer el mecanismo de la reacción de trans-esterificación del aceite de palma y elaborar/validar un modelo cinético funcional para la reacción se divide en siete etapas las cuales son: Caracterización del aceite de palma utilizado como materia prima, Síntesis del catalizador de potasio soportado en alúmina, La reacción de síntesis de metil ésteres, Toma de muestras en t_0 , t_1 , t_2 , t_3 y t_4 , Caracterización de las muestras, implementación de modelos teóricos validándolos con comparación estadística y finalmente, para introducir conceptos de adsorción y desorción que tienen lugar en la cinética de la reacción de trans-esterificación se realiza una búsqueda bibliográfica en fuentes publicadas, la parte experimental mencionada se describe a continuación en el presente trabajo.

3.2.1. Caracterización del aceite de palma

3.2.1.1. Densidad

Para la determinación de la densidad en el aceite de palma, se empleó el procedimiento detallado en la norma NTE INEN 0035:2012, la que tiene como objetivo describir el método del picnómetro para determinar la densidad relativa de aceites y grasas de cualquier origen, para el cual se emplearon los materiales presentados a continuación (Tabla 2).

Tabla 2.

Materiales y Equipos empleados en la determinación de la densidad del aceite de Palma.

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)

El proceso inicia al pesar en la balanza analítica el picnómetro vacío junto con su tapón, verificando que el mismo se encuentre limpio y seco, este peso es registrado como m_0 , después el picnómetro es llenado de agua destilada a temperatura ambiente y se procede a sumergirlo en el baño maría a una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ durante 30 min, el sistema de baño maría utilizado se puede apreciar en la Figura 14, transcurrido los 30 minutos se coloca el tapón, se retira del baño maría, se seca la superficie exterior

del picnómetro con papel absorbente y se pesa en la balanza analítica, este peso es registrado como m_1 , finalmente se repite el proceso llenando esta vez el picnómetro seco y limpio con el aceite de palma, este peso es registrado como m_2 . La ecuación empleada para el cálculo de la densidad relativa se presenta a continuación:

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

Debido que las unidades de la densidad relativa se simplifican es decir es un factor adimensional, se calcula con esta la densidad absoluta multiplicándola por la densidad de agua a 25°C, la cual es 0,997075g/ml. Este proceso es realizado por duplicado y los valores determinados en las dos ocasiones no puede diferenciarse en más de dos unidades en el cuarto decimal y el resultado reportado es la media aritmética del duplicado.

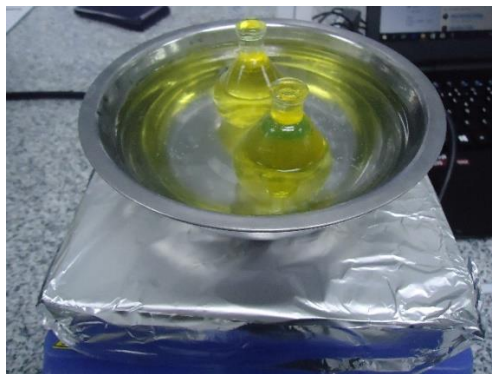


Figura 14. Baño maría empleado para la norma NTE INEN 0035:2012.

3.2.1.2. Humedad

Para la determinación de la humedad en el aceite de palma, se empleó el procedimiento detallado en la norma INEN 0039, la que tiene como objetivo establecer dos métodos para determinar el contenido de la humedad y otras materias que se consideran como volátiles, para el cual se emplearon los materiales presentados a continuación (Tabla 3).

Tabla 3.

Materiales y Equipos empleados en la determinación de la densidad del aceite de Palma.

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

Fuente: (INEN, 2012)

El proceso inicia al pesar en la balanza analítica la capsula limpia y seca, este peso es registrado como m_0 , una vez pesada la capsula se añaden 5g de muestra de aceite de palma homogenizado, este peso es registrado como m_1 , después se coloca la capsula junto con la muestra de aceite en la estufa calentada a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora, una vez transcurrido este tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente en el desecador y se registra este peso como m_2 , se repite el procedimiento de calentamiento en la estufa, reduciendo el tiempo a 30 minutos, evaluando que la diferencia de peso sucesivos entre

operaciones no supere los 0,002g. La ecuación empleada para el cálculo de la humedad se presenta a continuación:

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

Este proceso es realizado por duplicado y los valores determinados en las dos ocasiones no puede excederse del 0,05%, caso contrario debe repetirse la determinación y el resultado reportado es la media aritmética del duplicado.

3.2.1.3. Caracterización de ácidos grasos

Para identificar la composición de ácidos grasos en el aceite de palma empleado en el presente trabajo, se implementó un proceso de derivatización a una muestra de aceite, en el cual se pretende realizar dos reacciones que son: esterificación y transesterificación, las cuales pretenden transformar ácidos grasos en metil-ésteres para su fácil detección cromatográfica (Marrego, 2006), el proceso es realizado de la siguiente manera:

- 1) Se pesa entre 0.020 a 0.025g de muestra de aceite en un tubo de ensayo de 20 ml con tapa de rosca.
- 2) Se adicionan 2ml de una solución metanólica de hidróxido de potasio a una concentración 0.5 Molar, para lo cual se disuelven 0.14027g de hidróxido de potasio en 5 ml de metanol.
- 3) Se coloca el tubo de ensayo tapado en un baño maría a 80°C durante 10 minutos y se deja enfriar a temperatura ambiente (Figura 15).

- 4) Se añade 1 ml de solución metanólica de HCl relación volumétrica 4:1, para lo cual se diluye 1 ml de ácido en 4 ml de metanol.
- 5) Se coloca el tubo de ensayo tapado en un baño maría a 50°C durante 25 minutos y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- 6) Se añade 3 ml de agua destilada y se agita.
- 7) Se añade 10 ml de Hexano produciendo una separación como se muestra en la (Figura 16)
- 8) Finalmente se toma una muestra de 2 ml de la parte superior de la separación y se la coloca en el vial.



Figura 15. Baño maría empleado para el proceso de derivatización.

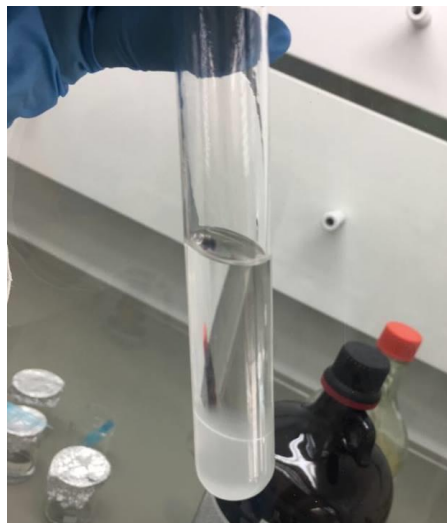


Figura 16. Materiales y Equipos empleados en la determinación de la densidad del aceite de Palma.

En el proceso de derivatización en la reacción de esterificación se busca transformar los ácidos carboxílicos en metil ésteres en presencia de una sustancia higroscópica y un alcohol, que para el presente trabajo fueron el ácido clorhídrico y metanol respectivamente, esta reacción es conocida como la reacción de Fischer-Speier (Sinorg, 2011), mientras que en la reacción de trans-esterificación se busca transformar los tri-ésteres de glicéridos (triglicéridos) en metil ésteres en presencia de un catalizador homogéneo y un alcohol, que en el presente trabajo fueron hidróxido de potasio y metanol respectivamente.

Este proceso se lo realiza debido a que el grupo carboxílico presente en los ácidos grasos les confiere cierto carácter polar y la propiedad de formación de dímeros con elevados puntos de ebullición, los cuales son necesarios disminuir para poder analizarlos por cromatografía de gases, por lo tanto, se transforma mediante el proceso de

derivatización de la muestra los ácidos grasos (ácidos carboxílicos) en metil ésteres, los cuales son compuestos más volátiles y menos reactivos. (Marrego, 2006)

Una vez definido el método de preparación de la muestra se emplea cromatografía de gases para la cual es necesario optimizar el método de cromatografía basándose en búsquedas bibliográficas y experimentación.

3.2.1.4. Contenido de metil-ésteres

Para la cuali-cuantificación de metil ésteres y a su vez de ácidos grasos tanto de las muestras de aceite como del biodiesel a producir, se emplea el método de normalización de áreas, el cual consiste en un porcentaje de área, el cual se obtiene dividiendo el área parcial de un pico por la sumatoria de total de las áreas identificadas y de esta manera obtener una concentración relativa de cada metil éster y predecir la concentración relativa de los ácidos grasos precursores de estos.

Los equipos empleados se especifican a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4.

Equipos empleados en Cromatografía (Figura 17).

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



Figura 17. Cromatógrafo Agilent Technologies 7890A GC acoplado al Espectrómetro de masas Agilent Technologies 5977A MSD.

Para esto se toma como referencia el método cromatográfica mostrado en la Tabla 5 en el que se utilizaron los mismos equipos y columna, al cual se lo pretende optimizar mediante experimentación, tomando como referencia la separación y forma de los picos obtenidos, con una dilución de la muestra en hexano con relación 1:100.

Tabla 5.

Condiciones empleadas en Cromatografía.

Inyector	200°C
T° Interfaz	210°C
Volumen de inyección	1ul
Splitless	-
Helio	1ml/min
Horno	90°C-1min

CONTINÚA



	90°C-150°C-1min
	150°C-210°C-1min
	210°C-25min
Masa	50-500amu

Fuente: (Kannapiran, 2014)

3.2.2. Síntesis del catalizador

El catalizador que se utilizó en el presente trabajo es un catalizador de potasio soportado en gamma alúmina, utilizando como sal precursora al nitrato de potasio, el método de síntesis utilizado fue el método de impregnación por humedad incipiente, descrito en el marco teórico con anterioridad, los materiales, reactivos y equipos utilizados para esta etapa se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6.

Materiales, equipos y reactivos empleados en la síntesis del catalizador.

Materiales/Equipos/Reactivos	Detalle
Capsula de porcelana	50ml de capacidad
Vaso de precipitación	500ml 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	0,01g de sensibilidad
Mufla	Alcance 450°C

CONTINÚA



Nitrato de Potasio	99,9% de pureza
Gamma Alúmina	Para catálisis

El proceso de síntesis del catalizador de potasio soportado en alúmina comienza al medir el volumen del poro de la alúmina para lo cual se sigue el siguiente proceso:

- 1) Se pesa en la balanza analítica 10g 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 y se ensambla el quipo como se muestra en la Figura 18.
- 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 (Figura 19), se detiene el goteo y se toma el volumen de agua ocupado como m_1 .

El volumen de poro de la alúmina se lo calcula con la formula presentada a continuación:

$$V_p = \frac{ml \text{ de agua } (m_1)}{g \text{ de alumina } (m_0)}$$



Figura 18. Sistema empleado en la determinación de volumen de poro.

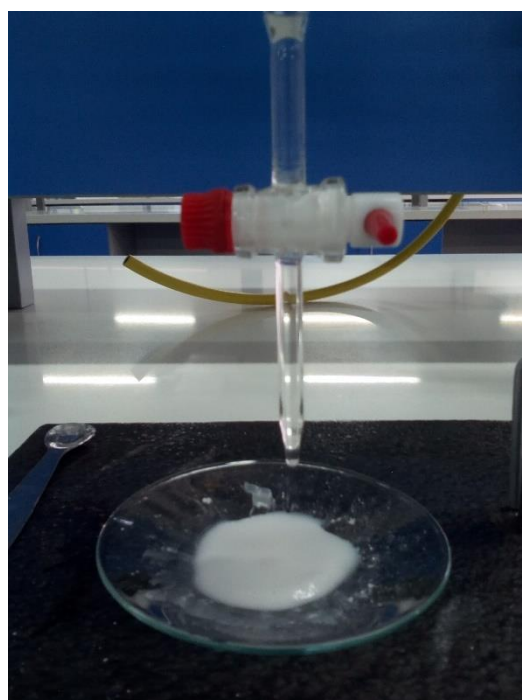


Figura 19. Dispersión de la gamma alúmina en forma acuosa.

Al finalizar este proceso, se procede a la impregnación del potasio sobre la alúmina, para lo cual se requieren los siguientes pasos:

- 1) En el vidrio reloj, se pesan 15g de alúmina en polvo.
- 2) Se prepara una solución de nitrato de potasio en agua destilada, que corresponda al 30% de potasio en peso de alúmina, para lo cual el cálculo de la dilución se apoya con el volumen de poro, es decir para 15g de alúmina con un volumen de poro de 1,5 ml/g, se puede utilizar 22,5ml de agua en la disolución con la sal.
- 3) Se coloca la solución en la bureta limpia y se gotea lentamente impregnando la solución en la alúmina con ayuda de la cuchara-espátula.
- 4) Se coloca la mezcla impregnada en la estufa a 60°C durante 2h, con el propósito de su estabilización.
- 5) Se seca la mezcla impregnada en la estufa a 100°C por 24 horas, con el propósito de su secado.
- 6) Finalmente se coloca la mezcla en una mufla a 450°C (Temperatura de descomposición de la sal de nitrato de potasio), durante 5 horas, se deja enfriar en el desecador para evitar la humedad y se almacena.

El objetivo de este proceso es impregnar los poros de la alúmina con potasio, activando con esto los poros en donde se va a dar la reacción de trans-esterificación de los triglicéridos.

3.2.3. Síntesis de biodiesel

3.2.3.1. Equipos para el modelo experimental

Para implementar la reacción de tans-esterificación para la producción de metil ésteres, de la cual se tomarán datos en varios tiempos de la reacción se implementó un sistema que mantiene las condiciones adecuadas para llevar a cabo la reacción a nivel de laboratorio, el sistema se muestra ensamblado en la Figura 20 y los materiales y equipos empleados para el ensamble del mismo se encuentran detallados en la Tabla 7.

Tabla 7.

Materiales y Equipos empleados para el sistema de reacción.

Materiales y Equipos
Balón de tres bocas de fondo redondo
Plancha de calentamiento con agitación magnética
Agitador Magnético
Termómetro
Tapón de vidrio para termómetro
Condensador con serpentín
Recipiente de calentamiento

CONTINÚA



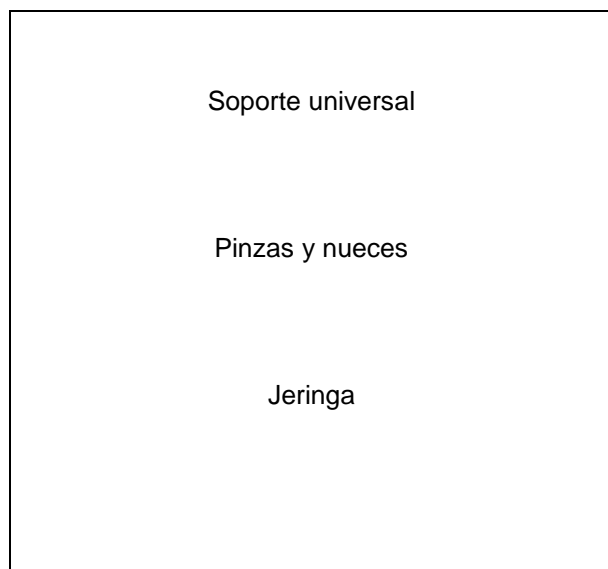


Figura 20. Sistema empleado para la producción de metil ésteres.

3.2.3.2. Descripción del sistema de producción

El ensamblaje del sistema consta de tres etapas, primero la etapa de calentamiento, que está conformada del equipo de calentamiento con agitación magnética y un

recipiente metálico con aceite para mantener al sistema como un sistema isotérmico a una temperatura controlada de 55°C, segundo la etapa de reacción, que consta de un balón de tres bocas de 500ml en donde ocurrirá la reacción de trans-esterificación el cual se encuentra tapado por una boca lateral con un cocho de silicón retirable para la toma de muestras y por el otro lateral con un tapón de vidrio con un adaptador para un termómetro para el control de la temperatura, en tercer lugar el sistema de condensación conectado a la boca central del balón, este sistema se implementa para que no existan pérdidas significativas de metanol evaporado y se pueda conseguir una reacción más eficiente, para esto se ocupa un equipo de condensación con serpentín, conectado respectivamente con sus mangueras en entrada y salida de agua de refrigeración.

3.2.3.3. Condiciones de reacción

Para el presente trabajo de investigación se establecen condiciones reportadas en fuentes bibliográficas, para las cuales se hace el estudio de la reacción de trans-esterificación de triglicéridos.

Es así que las condiciones de reacción definidas fueron: presión atmosférica, 55°C como temperatura de reacción, una relación molar metanol: aceite 6:1 con el fin de favorecer la reacción, 5% de catalizador de potasio soportado en alúmina y 200rpm de velocidad de agitación magnética (Chacón, 2017).

3.2.3.4. Cálculos para síntesis de metil-ésteres

Para establecer la relación molar 6:1 metanol: aceite para la reacción de síntesis del biodiesel (Trans-esterificación), es necesario conocer el peso molecular promedio del aceite, conociendo los triglicéridos por los que está compuesto, triglicéridos como el ácido

mirístico, palmítico, linoleico, entre otros, los cual se identificaron y cuantificaron mediante el análisis de ácidos grasos realizado en el aceite de palma a emplear.

3.2.4. Preparación y tratamiento de muestras

Para la preparación de las muestras de biodiesel necesarias para el estudio cinético, se emplea el equipo y las condiciones previamente delimitadas, para los tiempos de reacción de 0, 1, 5, 10, y 60 minutos, se colocan los reactivos y el catalizador en las mismas cantidades en cada muestra a preparar y se detiene la reacción en los tiempos respectivos, mediante el uso de un baño frío como se muestra en la Figura 21.



Figura 21. Sistema empleado para el parado de la reacción a los tiempos t_1 , t_2 , t_3 , t_4 y t_5 .

3.2.4.1. Purificación de las muestras

En el proceso de purificación de las muestras tomadas en los tiempos t_1 , t_2 , t_3 y t_4 se pretende mediante los procesos de centrifugación, lavado y micro filtrado retirar fracciones de metanol, glicoles, catalizador, jabones y glicéridos que se pudieran formar

como sub productos de la reacción o quedarse como excesos de la misma, los materiales y equipos necesarios para estos procesos se describen a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8.

Materiales y Equipos empleados para la purificación de las muestras.

Materiales y Equipos	Detalle
Embuto de decantación	100ml
Vasos de precipitación	250ml
Micro filtros	-
Jeringas	5ml
Termómetro	0 a 100 °C
Agitador magnético	Mediano
Centrifuga a -5°C	Medic-life 800b
Plancha de calentamiento	-

El proceso de purificación consiste primero en separar principalmente productos como glicerina, glicoles, excesos de metanol de las muestras, para la cual se coloca aproximadamente 20 ml de muestra en tres tubos de ensayo de la misma capacidad para colocarlos en la centrifuga a 8000rpm a -5°C durante 10 min, transcurrido este tiempo, se puede apreciar que las fases de la muestra se encuentran separadas (Figura 22), para la cual se procede a la extracción de estas con la ayuda de jeringas; el proceso continua con el lavado de las muestras con el objetivo de retirar los jabones formados, para lo cual se coloca la misma cantidad de agua a 30°C que de volumen de la muestra y se decanta el resultado, repitiendo el proceso hasta que el agua residual sea transparente (Figura 23) (Aproximadamente 10 lavados), para continuar con la purificación de las muestras se pasa las muestras por un micro filtro con el objetivo de retirar cualquier partícula solida

de las mismas y finalmente se secan las muestras calentándolas en la plancha de calentamiento en un vaso de precipitación, manteniendo agitación magnética a 150rpm, se guardan las muestras, se etiquetan y se refrigeran.



Figura 22. Muestra centrifugada (Separación de fases)



Figura 23. Muestra lavada (Ultimo lavado)

3.2.5. Caracterización de las muestras

Este proceso consiste en identificar y cuantificar los metil ésteres formados en las muestras tomadas en t1, t2, t3 y t4 mediante cromatografía de gases, para lo cual primero se realizó una dilución 1:100 de las muestras en hexano respectivamente, se pasaron las diluciones por un micro filtro, guardando las muestras directamente en el vial y se las etiquetaron (Figura 24).

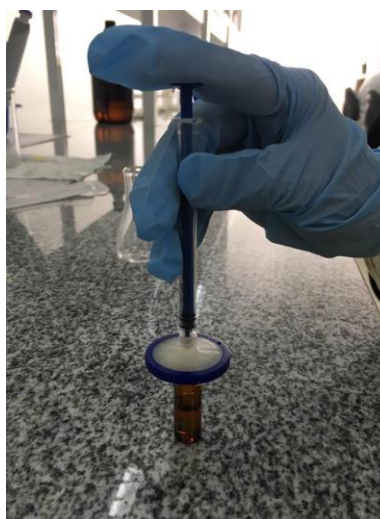


Figura 24. Proceso de filtrado de las muestras diluidas.

Para esto, el método cromatográfico empleado fue el mismo determinado en la caracterización de contenido de ésteres de las muestras de aceite derivatizadas, cuyas condiciones de método de partida y equipos necesarios se presentaron en las Tablas 4 y 5 respectivamente.

Una vez obtenidos en el cromatógrafo los picos de cada metil éster que conforme la muestra, se empleó el método de normalización de áreas y se establecieron las cantidades porcentuales de área que componen a la muestra, además de emplear una relación de áreas dividiendo el área total de metil ésteres de las muestras tomadas en

t1, t2, t3 y t4 para el área total de ácidos grasos identificadas como metil ésteres con el mismo método cromatográfico en la muestra de aceite de palma, determinando así la fracción de metil ésteres en las muestras.

Finalmente, para el proceso de caracterización se realizaron tres corridas de la muestra de 1h, aplicando el mismo método para tres corridas, con el objetivo de determinar el margen de error del cromatógrafo y determinar la confiabilidad de los resultados.

3.2.5.1. Método de áreas (cromatografía)

Debido a que, para la cuantificación de compuestos se utiliza la señal del detector haciendo que sea proporcional la cantidad o a la concentración del analito inyectado, es posible realizar una relación de áreas con el fin de obtener la concentración porcentual de metil ésteres en las muestras. (Hernández J. , 2005)

Los métodos cromatográfico proporcionan una importante información cuantitativa acerca de las especies en estudio, esto se lo realiza mediante la comparación de las alturas y áreas de los picos de cada especie, en el presente trabajo de investigación se implementó la comparación entre áreas debido a la mayor precisión de este método al considerar la altura y ancho de los picos. (CELEC, 2013)

Para el cálculo del área de los picos se utilizó la herramienta grafica GEOGEBRA 2018, para lo cual se montó el cromatograma en la aplicación y se realizaron las mediciones necesarias del pico del ácido oleico (metil éster) para las estimaciones de áreas,

destacando entre estas medidas la altura del pico y el ancho a la mitad de la altura (Figura 25).

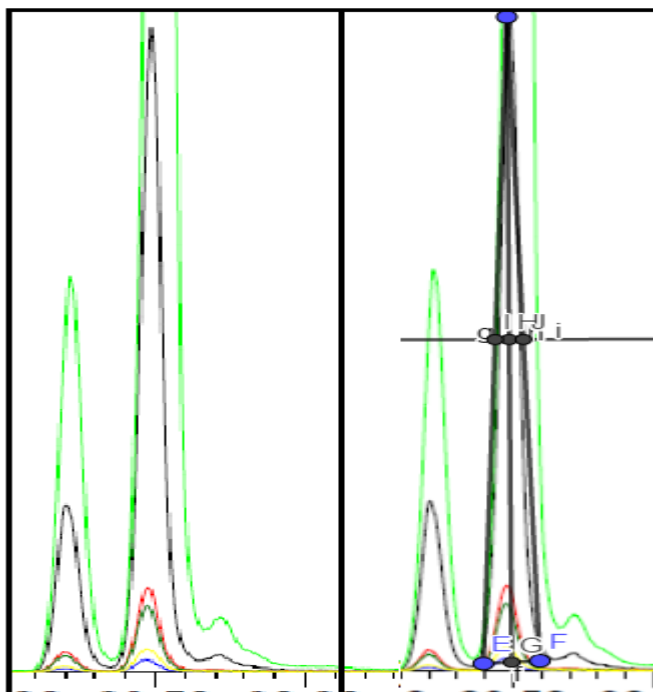


Figura 25. Representación de área de un pico cromatográfico (GEOGEBRA).

Además de esto, se realizó un triplicado en la corrida de la muestra en t_4 (Figura 26) y con esto se determinó el margen de error que maneja el equipo, al aplicar el mismo método cromatográfico a la misma muestra en tres corridas diferentes.

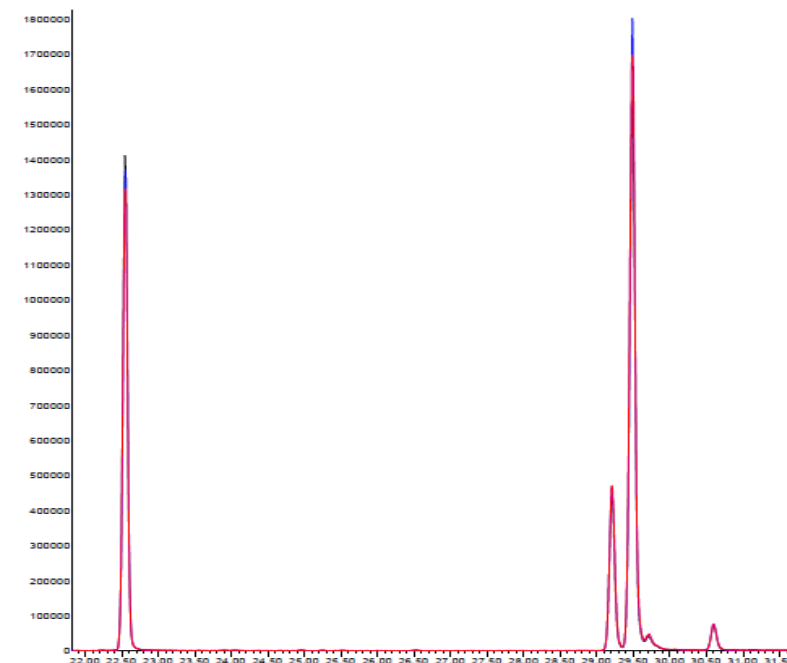


Figura 26. Corrida por triplicado de la muestra de 1 hora.

3.2.6. Parámetros y modelos cinéticos

Para el trabajo de investigación 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, los cuales se encuentran detallados en el marco teórico del presente documento.

Debido a que, se busca el modelo cinético que se adapte de mejor manera a la reacción de trans-esterificación de triglicéridos, se realizó una prueba estadística T de student para muestras independientes, con el objetivo de determinar estadísticamente cual es el modelo que mejor se acopla a los datos experimentales de la reacción y será capaz de predecir los mismos en un tiempo t cualquiera.

3.2.6.1. Discriminación de modelos (t student)

Para la implementación de la prueba estadística t de student con la cual se realiza la discriminación (validación) del modelo cinético, se la implemento utilizando la siguiente formula:

$$t = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{\sqrt{\frac{(n-1)\hat{S}_1^2 + (m-1)\hat{S}_2^2}{n+m-2} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}}}$$

En donde las variables representan lo siguiente:

X e Y: Las medias aritméticas de las dos variables, que se calcularon con las formulas mostradas a continuación:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Y_i$$

n y m: Son el número de datos que se disponen de cada variable.

S12 y S22: Representan la varianza entre los datos la cual se calculó con la siguiente formula:

$$\hat{S}_1^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

$$\hat{S}_2^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (Y_i - \bar{Y})^2$$

Una vez que se obtiene el t calculado implementado la formula mostrada con anterioridad, se procede a compararlo con el t teórico que se obtiene con la tabla mostrada en el ANEXO A, si el t calculado es menor al t teórico se discrimina el modelo cinético y de ser lo contrario se lo valida. Además, para el presente trabajo de investigación los resultados fueron calculados de forma manual y corroborados utilizando la herramienta de análisis estadístico de Excel.

3.2.7. Efectos de adsorción y desorción en la trans-esterificación

Con el objetivo de aportar conocimientos sobre los fenómenos de adsorción y desorción que suscitan por la reacción de trans-esterificación de triglicéridos, que ocurre en los poros activos de la gamma alúmina, se realizó una búsqueda bibliográfica en revistas, tesis y documentos científicos, con el propósito de describir dos modelos de la reacción en catálisis heterogénea, los cuales son: El modelo de Langmiur-Hinshelwood y el modelo de Eley-Rideral, los cuales describen los fenómenos de absorción y desorción que se pretenden estudiar.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización del aceite de palma

4.1.1. Densidad

Según el proceso experimental delimitado en la norma NTE INEN 0035:2012 y detallado en el CAPÍTULO III, enunciado 3.2.1.1. Para la determinación de la densidad relativa y absoluta del aceite de palma a 25°C utilizado como materia prima, se reportan los resultados en la Tabla 9.

Tabla 9.

Determinación de la densidad relativa y absoluta del aceite de palma

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 (g/ml)	0,9125	0,9123
Densidad Absoluta a		
25°C (g/ml)	0,9098	0,9096

Reportando una densidad relativa promedio de 0,9124 g/ml y una densidad absoluta promedio de 0,9097 g/ml cuyos valor se encuentran dentro de los valores 0.899-0.914 g/ml establecidos para aceites vegetales en la norma INEN 0035. (INEN, 2012)

4.1.2. Humedad

Según el proceso experimental definido en la norma INEN 0039 y detallado en el CAPÍTULO III, enunciado 3.2.1.2. Para la determinación del contenido de humedad y otras materias que se consideran como volátiles del aceite de palma, se reportan los resultados en la Tabla 10.

Tabla 10.

Determinación del contenido de humedad y volátiles en el aceite de palma

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 %, siendo este un valor de suma importancia dentro de la caracterización del aceite empleado en la reacción de trans-esterificación, debido a que, un porcentaje menor a 0,06% reduce reacciones secundarias en el proceso, como lo es la saponificación. (Rojas, 2010)

4.1.3. Caracterización de ácidos grasos

El método cromatográfico empleado en la caracterización de ácidos grasos, fue optimizado mediante experimentación, realizando variaciones en el método reportado en la bibliografía (Kannapiran, 2014), determinando que es necesario cambiar el método de Splitless a Split con una relación de 1:10, con el objetivo separar los picos del ácido linoléico metil éster y el ácido oléico metil éster (Figura 27), y en general obtener picos delineados, separados y con mayor abundancia para una mejor medidas de las áreas de los picos.

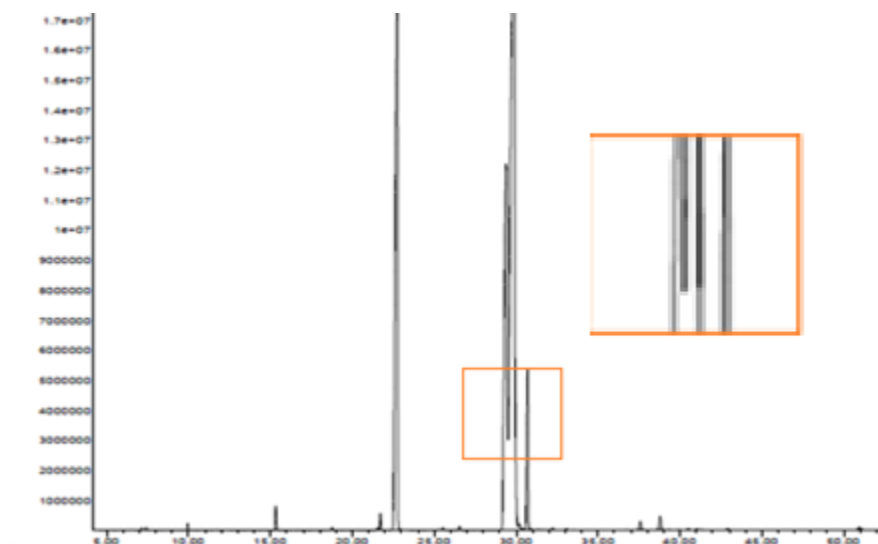


Figura 27. Cromatograma con deficiente separación de picos.

Una vez optimizado el método cromatográfico para la caracterización de metil ésteres, la muestra derivatizadas, cuya preparación se especifica en el enunciado 3.2.1.3. Fue corrida en el cromatógrafo (ANEXO B) obteniendo los porcentajes de metil ésteres mostrados en la Tabla 11.

Tabla 11.

Porcentaje de metil Ésteres detectados por cromatografía en el aceite de palma.

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

Los metil ésteres detectados en la muestra de aceite derivatizada, se traducen en los ácidos grasos precursores de los mismos, es decir la composición porcentual de metil ésteres es similar a la composición porcentual de ácidos grasos nominal suministrada por la compañía distribuidora, la cual es necesaria para el cálculo estequiométrico molar de la reacción de trans-esterificación.

4.2. Síntesis del catalizador

Se prepararon 32,60g de catalizador de potasio soportado en alúmina, utilizando la metodología presentada en el enunciado 3.2.2. Del presente trabajo, reportando un volumen de poro para la alúmina de 1,55 g/ml. El catalizador se utilizó para la síntesis de metil-ésteres.

4.3. Síntesis de biodiesel

4.3.1. Cálculos para síntesis de biodiesel

Una vez que se conoce la composición porcentual de ácidos grasos del aceite de palma utilizado como materia prima (Tabla 11), procedemos a realizar el cálculo del peso molecular promedio del mismo, el cual permite realizar la relación estequiométrica y determinar las cantidades volumétricas necesarias para establecer la relación molar 6:1 metanol:aceite para la síntesis de muestras de metil-ésteres, el cálculo se implementó para cada ácido graso presente en la muestra mediante las formulas:

Masa molar de los ácidos grasos (MAG_i):

$$MAG_i = ((PMAG_i - 1) * 3) + 41$$

En donde $PMAG_i$, representa el peso molecular del ácido graso.

Fuente: (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014)

Masa molar exacta de los ácidos grasos ($MEAG_i$):

$$MEAG_i = MAG_i * \frac{\%AG_i}{100}$$

En donde $\%AG_i$, representa la composición porcentual de ácidos grasos en el aceite de palma.

Fuente: (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014)

Los resultados de la masa molar y la masa molar exacta de los ácidos grasos identificados en el aceite de palma que se utilizó como materia prima, se presentan a continuación en la Tabla 12.

Tabla 12.

Datos Obtenidos para el cálculo del peso molecular 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

Una vez determinado el peso molecular del aceite de palma, con ayuda de las densidades establecidas para el aceite de palma y metanol, se calcula el volumen contenido en un mol, aplicando a siguiente formula:

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

En donde:

$V_{i/mol}$: Volumen contenido en un mol de cada especie (ml/mol).

Peso molecular i : Peso molecular de cada especie, aceite de palma y metanol.

ρ_i : Densidad de cada especie, aceite de palma y metanol (g/ml).

Obteniendo como resultado para el aceite de palma 940,913 ml/mol y para el metanol 40,655ml/mol, valores que permitieron realizar el cálculo para obtener la relación volumétrica a emplear en la preparación de muestras del presente trabajo, determinando que la reacción en relación molar 6:1 metanol: aceite se da en las cantidades establecidas en la Tabla 13.

Tabla 13.

Cantidades establecidas para la síntesis de muestras.

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

4.4. Caracterización de las muestras

En cuanto a la identificación y cuantificación de metil ésteres de las muestras de 1, 5, 10 y 60 min, cuyos cromatogramas se encuentran en el ANEXO C, se presenta la composición porcentual de metil ésteres de las muestras, en las siguientes tablas:

Tabla 14.

Composición porcentual de metil ésteres en la muestra de 1 min.

Metil Ésteres	Composición
	Porcentual (%)
Láurico	0
Mirístico	0
Palmitoleico	0
Palmítico	47,108
Linoleico	0
Oleico	52,892
Eloico	0
Esteárico	0

Tabla 15.

Composición porcentual de metil ésteres en la muestra de 5 min.

Metil Ésteres	Composición
	Porcentual (%)
Láurico	0,000
Mirístico	0,000
Palmitoleico	0,000
Palmítico	37,241
Linoleico	10,928
Oleico	51,832
Eloico	0,000
Esteárico	0,000

Tabla 16.

Composición porcentual de metil ésteres en la muestra de 10 min.

Metil Ésteres	Composición
	Porcentual (%)
Láurico	0,000
Mirístico	0,000
Palmitoleico	0,000
Palmítico	37,094
Linoleico	11,271
Oleico	49,934
Eloico	0,000
Esteárico	1,701

Tabla 17.

Composición porcentual de metil ésteres en la muestra de 60 min.

Metil Ésteres	Composición
	Porcentual (%)
Láurico	0,244
Mirístico	0,458
Palmitoleico	0,000
Palmítico	33,289
Linoleico	13,187
Oleico	48,961
Eloico	1,629
Esteárico	2,230

Se presenció que al 1 min de reacción solo se han transformado en metil ésteres, los ácidos grasos palmítico y oleico, a los 5 min se transformó adicionalmente el ácido linoleico, a los 10 min el ácido esteárico y así hasta llegar a los ácidos grasos que se encuentran en menor proporción.

4.5. Método de áreas (cromatografía)

Para la determinación del contenido de metil ésteres en las muestras en los tiempos de 1, 5, 10 y 60 min se empleó la determinación de áreas con ayuda de la herramienta gráfica GEOGEBRA 2018, para los picos mostrados en el cromatograma de la Figura 28, las áreas relativas calculadas para los picos de metil ésteres detectados se presentan en las tablas mostradas a continuación:

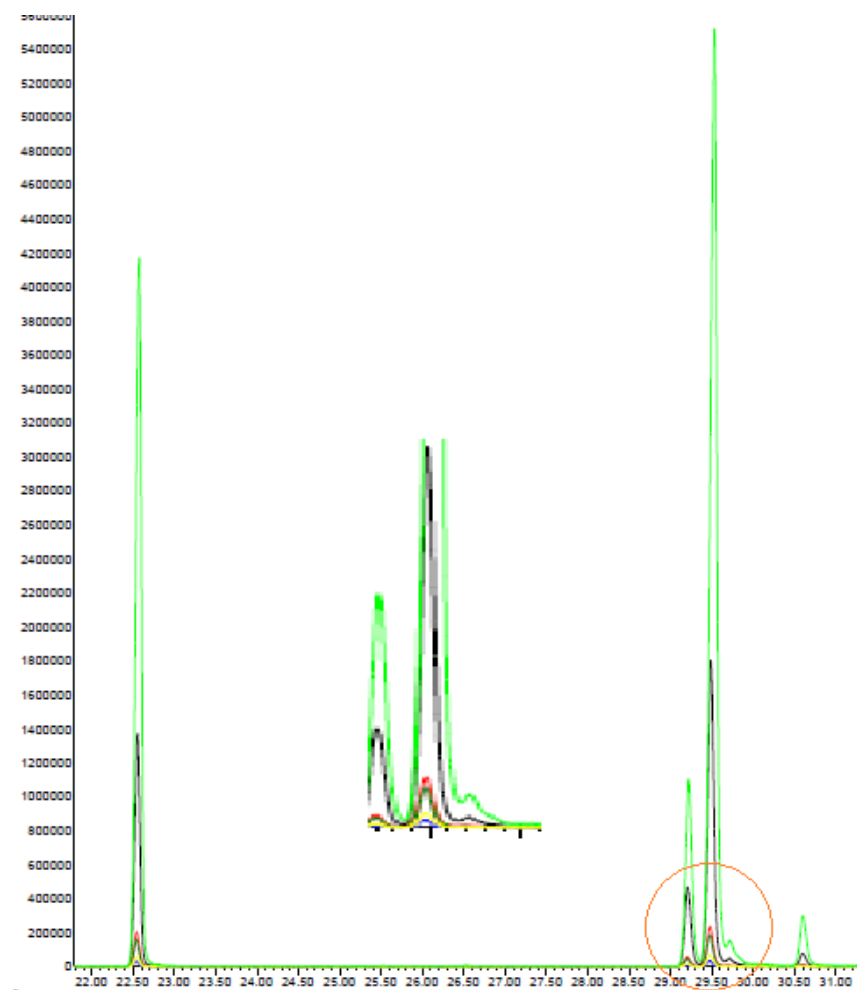


Figura 28. Cromatograma comparativo de las muestras en 1, 5, 10, 20 y 60 min.

Tabla 18.

Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de 1 min.

Metil ésteres	Área Relativa (cm ²)
Láurico	0
Mirístico	0
Palmitoleico	0
Palmítico	0,00320633

CONTINÚA 

Linoleico	0
Oleico	0,0036
Eloico	0
Esteárico	0
0,00680633	

Tabla 19.

Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de 5 min.

Metil ésteres	Área Relativa (cm²)
Láurico	0
Mirístico	0
Palmitoleico	0
Palmítico	0,006035
Linoleico	0,001771
Oleico	0,008400
Eloico	0
Esteárico	0
0,016206	

Tabla 20.

Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de 10 min.

Metil ésteres	Área Relativa (cm²)
Láurico	0
Mirístico	0
Palmitoleico	0
Palmítico	0,017160

CONTINÚA



Linoleico	0,005214
Oleico	0,023100
Eloico	0
Esteárico	0,00078712
	0,046261

Tabla 21.

Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de 60 min.

Metil ésteres	Área Relativa (cm²)
Láurico	0,00242496
Mirístico	0,0045468
Palmitoleico	0
Palmítico	0,330300
Linoleico	0,130847
Oleico	0,485800
Eloico	0,01616639
Esteárico	0,02212775
	0,992212

Los valores de las sumatorias de áreas de metil ésteres, son comparados con el valor identificado en la muestra de aceite derivatizada (Tabla 22), lo cual permitió determinar la concentración porcentual de los metil ésteres (Tabla 23), que se utilizaron para el modelado de las ecuaciones cinéticas que se trataron en el presente trabajo.

Tabla 22.

Áreas relativas de metil ésteres en la muestra de aceite derivatizada.

Metil ésteres	Área Relativa (cm2)
Láurico	0,004843171
Mirístico	0,008879147
Palmitoleico	0,003834177
Palmítico	0,655039
Linoleico	0,260522
Oleico	0,964800
Eloico	0,032287806
Esteárico	0,043992136
	1,974198

Tabla 23.

Concentración porcentual de metil ésteres y ácidos grasos en las muestras t0, t1, t2, t3 y t4.

Tiempo (min)	Concentración de metil ésteres (%)	Concentración 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

4.6. Parámetros y modelos cinéticos

4.6.1. Método integral

Para este método, se realizaron tres tipos de graficas utilizando la concentración de los ácidos grasos establecida en la Tabla 23, las cuales fueron: “Concentración Vs Tiempo (Figura 29)”, “Logaritmo neperiano de Concentración inicial sobre concentración Vs tiempo (Figura 30)” y “El inverso de la concentración Vs tiempo (Figura 31)”, para reacciones de orden cero, primer y segundo orden respectivamente.

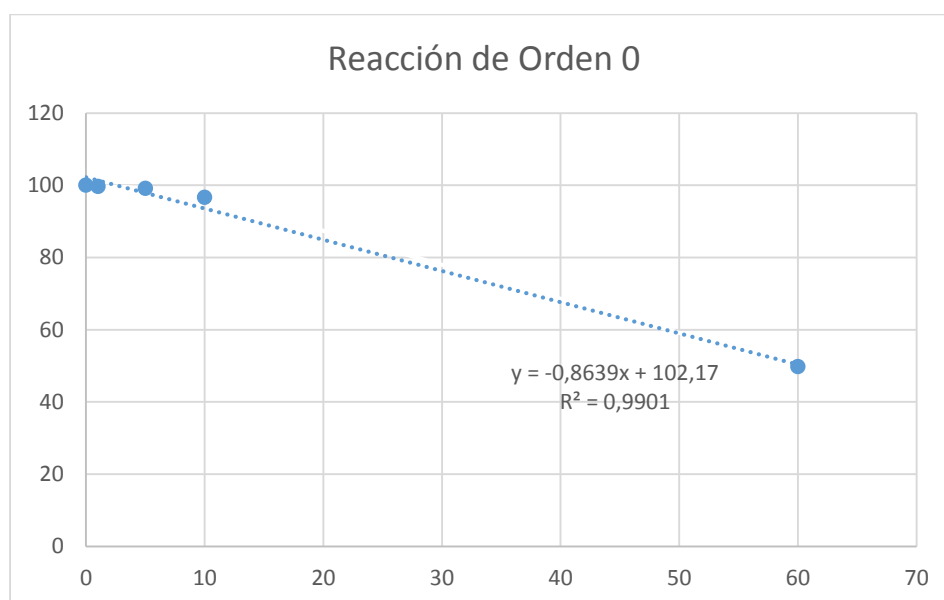


Figura 29. Gráfica de concentración (CA) Vs tiempo (t)

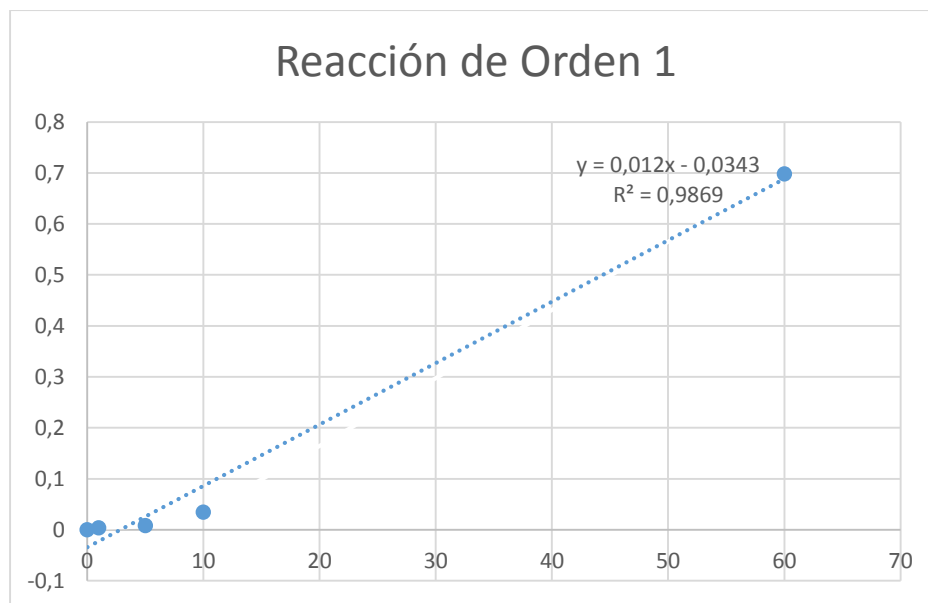


Figura 30. Gráfica de $\ln(C_{Ao}/C_A)$ Vs tiempo (t)

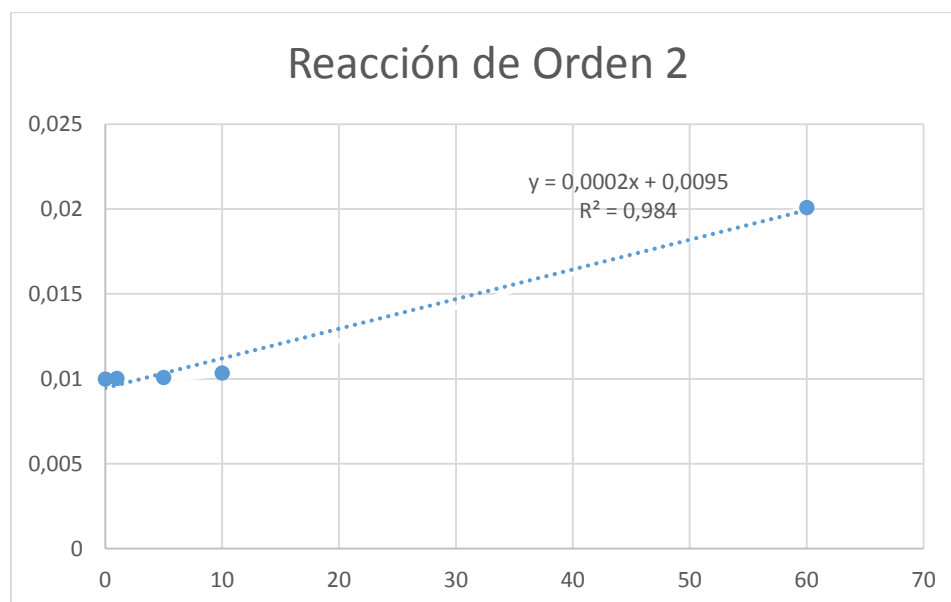


Figura 31. Gráfica del inverso de la concentración (CA) Vs tiempo (t)

Como el método integral lo describe, se buscó entre las tres graficas aquella que posea la constante de linealidad R^2 más próxima a la unidad, determinando así que para el primer modelo cinético establecido, los parámetros cinéticos son: orden de reacción cero y según se determinó la pendiente de la ecuación de la recta (Figura 29) una constante cinética (k) de 0,8639; Estableciendo el modelo cinético con dichos parámetros, el cual se formula a continuación:

Para la reacción de trans-esterificación en estudio, la cual se considera de tipo $A + B \rightarrow C + D$, se tiene una velocidad de reacción expresada a continuación: $-r_A = K * CA^\alpha * CB^\beta$, para lo cual se implementó la técnica de exceso en el reactivo B (metanol), lo cual permite que la constante β se torne 0 y la ecuación quede expresada como se presenta: $-r_A = K * CA^\alpha$, conociendo que la velocidad de reacción es el diferencial de la concentración sobre la variación del tiempo ($\frac{dCA}{dt}$), se establece la siguiente ecuación diferencial:

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

Ecuación que bajo los parámetros cinéticos α y k determinados, es procesada como se muestra a continuación:

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

$$dCA = -0,8639 * dt$$

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

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

En donde, el modelo cinético establecido es:

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

Los datos obtenidos de la concentración de triglicéridos, para los tiempos t0, t1, t2, t3 y t4 aplicando el primer modelo cinético propuesto y la diferencia al cuadrado con respecto a los datos experimentales, se presentan en la Tabla 24.

Tabla 24.

Minimización de cuadrados para el modelo cinético:

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

Tiempo (min)	Concentración de Triglicéridos Experimental CAe (%)	Concentración de Triglicéridos Calculada CA Calculada CA (%)	CAe-CA	(CAe-CA) ²
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

4.6.2. Regresión no lineal

Para el método de regresión no lineal, se implementó la optimización de los parámetros cinéticos mediante la minimización de cuadrados, mediante el modelo cinético establecido, mediante el balance molar y la ecuación de velocidad de reacción para la trans-esterificación de triglicéridos; utilizando la herramienta solver de Excel 2016, los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 25.

Tabla 25.

Minimización de cuadrados para el modelo cinético:

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

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

Se determinó que los parámetros cinéticos de orden de reacción (α) y constante cinético (k), son: 0 y 0,8195, a través de los cuales se logra minimización de los cuadrados, obteniendo así el modelo cinético que se muestra a continuación:

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

4.6.3. Discriminación de modelos

Para la discriminación de los modelos cinéticos, se tomó en cuenta la sumatoria de la diferencia de cuadrados, para lo cual se tienen 42,7390 en el modelo diseñado por el método integral y 35,4155 en el modelo por regresión no lineal, determinando así que el modelo por regresión no lineal es el que mejor se adapta a los datos recopilados en el diseño experimental; La grafica de concentración experimental y calculada a través del modelo cinético Vs el tiempo se presenta en la Figura 32.

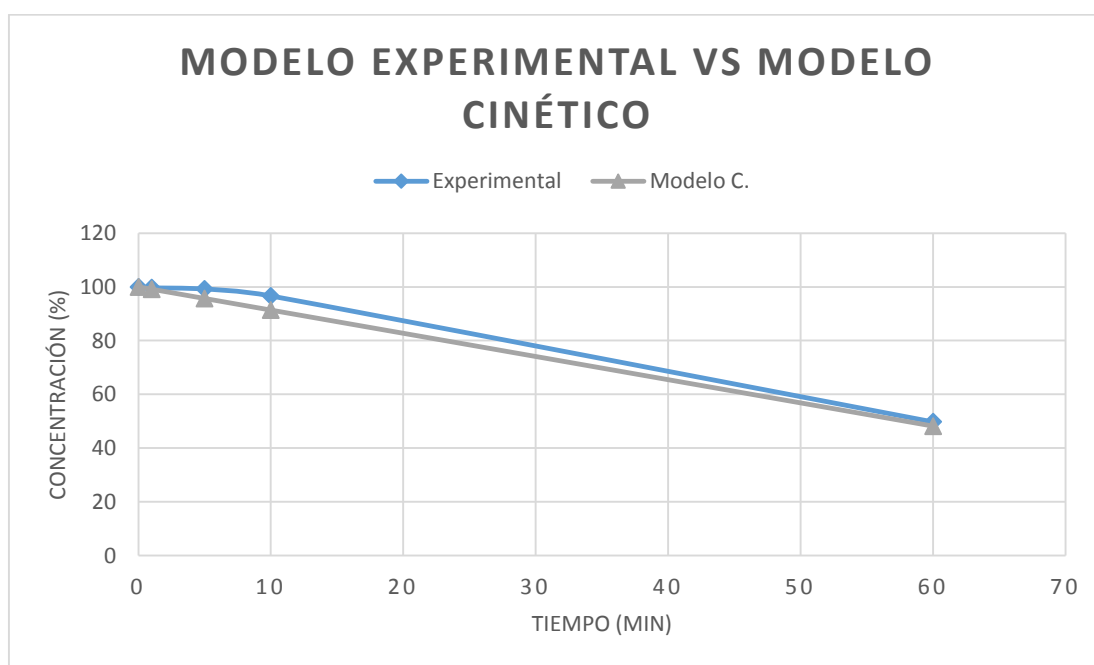


Figura 32. Gráfica Concentración experimental (CA) Vs Concentración calculada

Un vez seleccionado el modelo cinético mediante el método de regresión no lineal, se planteó dos hipótesis a determinar mediante a prueba estadística T de student para muestras independientes y así valorar si existe o no dispersión en los datos de concentración calculados.

Ho: Con un 5% de margen de error, no existe diferencia significativa entre los datos experimentales y los datos calculados por el modelo cinético establecido.

Hi: Con un 5% de margen de error, existe diferencia significativa entre los datos experimentales y los datos calculados por el modelo cinético establecido.

Los datos obtenidos en la prueba estadística T de student, se presentan en la Tabla 26.

Tabla 26.

Prueba T de student para discriminación de modelos.

	CAe	CAt
Media	89,04082	87,5425997
Varianza	484,401827	431,69395
Observaciones	5	5
Varianza agrupada	458,047889	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Estadístico t	0,11068537	

CONTINÚA



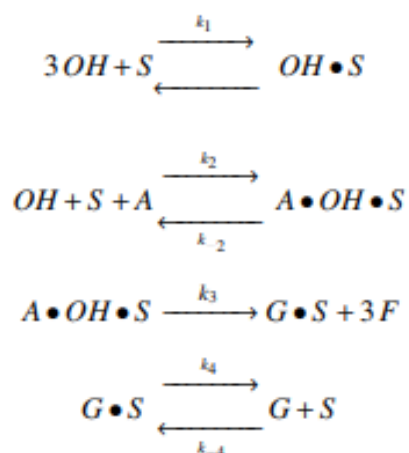
P(T<=t) una cola	0,45729615
Valor crítico de t (una cola)	1,85954804
P(T<=t) dos colas	0,9145923
Valor crítico de t (dos colas)	2,30600414

El valor de P obtenido en la prueba estadística es de 0,9145923, el cual es mayor al margen de error planteado de 0,05, lo cual acepta la hipótesis nula planteada, es decir que con un 5% de margen de error, podemos afirmar que no existe diferencia significativa entre los datos experimentales y el modelo cinético establecido para la reacción de transesterificación de triglicéridos realizada en el presente trabajo.

4.7. Efectos de adsorción y desorción en la trans-esterificación

4.7.1. Modelo de Langmuir-Hinshelwood

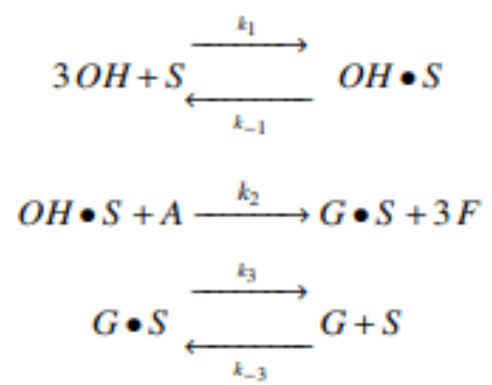
Para este modelo en la reacción de trans esterificación de triglicéridos con catálisis heterogénea, se considera un ataque nucleofílico que se da al mismo tiempo en cada uno de los 3 grupos carbonilos en las moléculas de triglicéridos, generando una molécula transitoria tetraédrica, de la cual se obtienen las 3 moléculas de FAMEs y el anión glicerol; para este modelo no se consideran los di glicéridos y mono glicéridos que se forman en el proceso de trans esterificación, sino que este es una reacción de un solo paso. Por lo tanto, en el modelo propuesto la reacción se considera irreversible (Cardozo, 2014). Para los procesos de adsorción y desorción se establecen las siguientes reacciones:



En donde OH, representa el alcohol; S, los sitios activos en el catalizador heterogéneo; OH.S, las especies transitorias formadas por la adsorción del alcohol en los poros del catalizador (especie catalíticamente activa); A, los triglicéridos en el aceite vegetal; A.OH.S, las especies transitorias formadas al adsorber el aceite sobre las zonas activas del catalizador; G y F, la glicerina y los FAMEs por la desorción como productos de la reacción. (Cardozo, 2014)

4.7.2. Modelo de Eley-Rideal

Para este modelo propuesto, se realiza la suposición que no existe adsorción del aceite sobre la especie intermedia formada por la adsorción del alcohol en el catalizador activado (OH.S), sino que por lo tanto una vez que el aceite (A) entra en contacto con la especie intermedia activa (metóxido), se producen los FAMEs y la glicerina, la cual después de este proceso se desorbe para la regeneración del sitio catalítico (Cardozo, 2014). Estos procesos son descritos por las siguientes reacciones:



CAPÍTULO V

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

Se estableció mediante la caracterización de ácidos grasos del aceite, revisión bibliográfica y mediante experimentación el mecanismo de reacción para la trans esterificación de triglicéridos del aceite de palma, utilizando alcohol metílico como reactivos de reacción; definiendo como condiciones de reacción 55°C, presión atmosférica, una relación molar 6:1 aceite:metanol, la cual corresponde a una relación volumétrica de 3,8585:1 respectivamente; se delimitó también que la reacción se supone de la forma: $A+B=C+D$, determinando el peso molecular promedio de los ácidos grasos contenidos en el aceite de palma empleado, para los cálculos estequiométricos apropiados.

El modelo cinético propuesto fue obtenido mediante la determinación de parámetros cinéticos como son : orden de reacción, constante de velocidad y velocidad de reacción, por el método de regresión no lineal, el cual fue comparado con los datos experimentales del presente trabajo y se determinó con un 5% de margen de error, mediante la prueba estadística T de student, que no existe diferencia significativa entre el modelo cinético establecido y los datos experimentales; por lo tanto se concluye que el mismo es aceptable para representar los datos de la reacción de trans esterificación de los triglicéridos del aceite de palma.

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; los parámetros cinéticos obtenidos fueron: un orden de reacción cero, una velocidad de reacción y una

constante cinética de 0,8195, estos dos parámetros son representados por el mismo valor debido a que, el orden de reacción es cero.

Se aporta en el presente trabajo, mediante revisión bibliográfica dos modelos de reacción de la trans esterificación de triglicéridos para catalizadores heterogéneos activados, como lo son óxido de calcio y el catalizador de potasio soportado en alúmina empleado en la investigación, y son los modelos de Langmuir-Hinshelwood y Elder-Ridderal en los cuales se describen las etapas de adsorción y desorción para la reacción, en el consumo y formación de reactivos.

4.2. 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.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali Saqib et al. (2011). Identification, FT-IR, NMR (1H and 13C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. *Fuel Processing Technology* 92, 336-341.
- Barquero, M. (2006). *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases*. Costa Rica: UCR.
- Bender, M. (2003). *Catálisis y acción enzimática*. Lima: REVERTÉ.
- Bulla, E. (2014). *Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Bulla, E. (2014). *Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Cano, Y. L. (2009). VIABILIDAD DE LOS BIOCOMBUSTIBLES:. *Programa de Doctorado Ciencia e Ingeniería Agrarias*, 44-53.
- Cardozo, J. C. (2014). Cinética de la transesterificación de Aceite de Palma con Metóxido de Calcio. *Ciencia en Desarrollo*, 65-75.
- CELEC. (2013). Determinación de áreas de influencia. *Transelectric*, 1-10.
- Chacón, L. (2017). *Estudio de los parámetros de reacción para la producción de biodiesel en condiciones no convencionales a partir de aceite de palma*. Latacunga: ESPE-L.
- Chisti. Y. (2008). *Biodiesel from microalgae beats bioethano*. Madrid: Trends in biotechnology.
- Danec. (14 de abril de 2012). Ficha Técnica Aceite DANOLIN FRI 3317. Quito, Ecuador.
- Dinis, A., & Pardal, V. (2012). *Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales:nuevos métodos de síntesis*. Badajoz: Universidad de Extremadura. Departamento de Ingeniería Química y Química Física.
- Elias, X. (2012). *Reciclaje de residuos industriales*. Madrid: Diaz de Santos.
- Fogler, S. (2006). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México, D.F.: Pearson.
- Garófalo, M. (2002). *Cinética homogénea: Energía de Activación*. Quito: Universidad Central del Ecuador.

- Goodwin, R. (1987). Methanol Thermodynamic Properties from 176 to 673 K at Pressures to 700 Bar. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Vol.16, No4, 799-892.
- Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos*. México, D.F.: Mc graw Hill education.
- Harris, G. (2003). *Cinética química*. Barcelona: REVERTÉ.
- Hernández, E. (2006). *Manual de estadística*. Bogota: REVERTE.
- Hernández, J. (2005). Cromatografía Líquida de alta eficiencia. *SEQC*, 49,62.
- INEN. (2012). Aceites y grasas de origen animal y vegetal determinación de la densidad relativa. *Norma técnica Ecuatoriana*.
- INEN. (2012). Grasas y aceites comestibles. Determinación de la pérdida por calentamiento. *Servicio Ecuatoriano de Normalización*.
- Jachmanián, I. (2012). *www.fing.edu.uy*. Recuperado el 12 de 01 de 2018, de <https://www.fing.edu.uy/archivos/biodiesel/clase-9.pdf>
- Johnson, R., & Kubly, P. (2008). *Estadística elemental: lo esencial*. México, D.F.: Cengage Learning Editores S.A.
- Kannapiran, A. (2014). Profiling of Fatty Acid Compositional Alterations in Edible Oils Upon Heating Using Gas Chromatography. *Journal of Physical Science*, 1-14.
- Llanes, E. (2017). Producción e impacto del biodiesel: Una revisión. *ResearchGate*, 144-154.
- López, A. (1996). *Obtención de ecuaciones de velocidad de reacción en procesos catalíticos*. Murcia: UJI.
- Maraffino, E. (2008). *ElectriCiudad: Energía limpia para un futuro sostenible*. Madrid: Universidad de Extremadura.
- Marrego, D. (2006). Obtención y determinación de ácidos grasos de muy elevada masa molecular. *CENIC*, 23-33.
- Mayer, L. (2003). *Métodos de la industria química 2*. México, D.F.: REVERTÉ.
- Medina, E. (2012). Biodiesel, un combustible renovable. *Investigación y ciencia*, 62-70.
- Medina, J. (2011). Métodos para monitorear el rendimiento y contenido de metil-ésteres. *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*.
- Medina, M. (2015). Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiesel. *Luna Azul*, 40.

- Montero, J. (12 de Septiembre de 2016). *Quimicabasica.blogspot*. Recuperado el 23 de 02 de 2018, de <http://odiolaquimica.blogspot.com/2016/09/gliceridos.html>
- Moradi, G. et al. (2013). The optimized operational conditions for biodiesel production and application of artificial neural networks for estimation of the biodiesel yield. *Renewable Energy*, 915-920.
- Navarro, J. (2017). *Cinética Química y Catálisis, Vol 1. Modelos cinéticos*. València: Universitat Politècnica de València.
- Olea, F. (2012). *Técnicas estadísticas aplicadas en nutrición y salud*. Malaga: Departamento de Nutrición y Bromatología.
- Perez, B. (19 de 09 de 2011). *lainformacion.com*. Recuperado el 21 de 12 de 2017, de <http://blogs.lainformacion.com/top-motor/2011/09/19/co2-la-union-europea-y-el-biodiesel/>
- Primo, E. (2007). *Química Orgánica básica y aplicada*. México, D.F.: REVERTÉ.
- Rodriguez, M. (2007). Evaluacion de las emisiones biodiésel. *Informe Técnicos Ciemat*, 14-55.
- Rojas, A. (2010). Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis enzimática. *Ingeniería e Investigación*, 45-47.
- Romero, F. E. (2003). *CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA*. Manizales: Universidad Politecnica de Manizales.
- Serra, J. (Febrero de 2015). *sebbm*. Recuperado el 23 de 11 de 2017, de <http://www.sebbm.es/web/es/divulgacion/rincon-profesor-ciencias/articulos-divulgacion-cientifica/353-del-aceite-de-cacahuete-al-biodiesel-de-ultima-generacion>
- Serret, J. (2002). *Manual de estadística universitaria*. Madrid: ESIC.
- Sinorg. (02 de 11 de 2011). *www.sinorg.uji.es*. Recuperado el 12 de 02 de 2018, de <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/QO/tema11QO.pdf>
- Stephanopoulos, G. F.-m. (2008). Selection and optimization of microbial hosts for biofuels production. *Metabolic engineering.*, 38-42.
- Universo, E. (2011). En 10 años el parque automotor creció un 113% y caotizó la ciudad. *El Universo*, 50-62.
- Verma , P., & Sharma, M. (2016). Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62, 1063-1071.

Anexos



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **Cristopher Alberto Tinajero Naranjo**.

En la ciudad de Latacunga a los 27 días de mes de Agosto del 2018.

Aprobado por:

Ph.D. Virginia Valbuena

DIRECTORA DEL PROYECTO

Dr. Roman Rodríguez, Rer. Nat.

DIRECTOR DE CARRERA

Certificado por:

Abg. Darwin Albán Yáñez

SECRETARIO ACADÉMICO

