



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



**TESIS**

**DISEÑO Y SIMULACIÓN DE PLANTA PRODUCTORA DE BIODIÉSEL A PARTIR  
DE ACEITE DE *JATROPHA* CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS**

Que para obtener el grado de  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUÍMICA**

Presenta  
**Ing. David Froylán Guerrero García**  
**G14071498**

Director de tesis  
**Dra. Rebeca Silva Rodrigo**

Co-Director de tesis  
**Dr. Hugo Eduardo De Alva Salazar**

Cd. Madero, Tamaulipas

Agosto 2021



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero  
Subdirección Académica  
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Cd. Madero, Tam. **19 de agosto de 2021**

OFICIO No. : U.081/21  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE  
IMPRESIÓN DE TESIS

C. DAVID FROYLÁN GUERRERO GARCÍA  
No. DE CONTROL G14071498  
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"DISEÑO Y SIMULACIÓN DE PLANTA PRODUCTORA DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE JATROPHA CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
VOCAL:	DR. MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
SUPLENTE:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
CO-DIRECTOR:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica*  
*"Por mi patria y por mi bien"*

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo  
MACG 'jar'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,  
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110  
e-mail: depi\_cdmadero@tecnm.mx  
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



## **Agradecimientos**

A Dios por la oportunidad diaria y todo lo que conlleva.

A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por la oportunidad de forma parte de su equipo y por su dedicación al proyecto.

Al Dr. Hugo Eduardo De Alva Salazar por su apoyo y asesoramiento al proyecto.

A la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y al Ing. Jorge Jesús Montes Patiño por su apoyo y asesoramiento en el equipo de Resonancia Magnética Nuclear.

Al Dr. Marco Antonio Coronel García por su atención brindada al proyecto.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta por el apoyo en la caracterización de los materiales por termogravimetría.

Al Dr. Ricardo García Alamilla y al M.C. Hugo Alberto Velasco Ocejo por el apoyo en la caracterización de los materiales por IR.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada con número 1005420 que me permitió realizar mis estudios de Maestría

Al Tecnológico Nacional de México por el proyecto financiado con clave: 6685.18-P

A todos mis compañeros y amigos de maestría.

A mi madre, mis hermanas y mi futura esposa quienes me han inspirado y apoyado en todo momento.

## Resumen

Los biocombustibles son la alternativa a algunos combustibles de fuentes fósiles debido a su menor o nulo impacto ambiental, su descubrimiento lleva mucho más tiempo de lo pensado, pero la manera de producirlos a mayor cantidad y menor costo sigue siendo un tema de investigación. El biodiésel por su parte es la sustitución del diésel, y la manera de producirlo u obtenerlo se conoce como transesterificación, la cual es una reacción química entre aceites con alto contenido de triglicéridos y un alcohol, para catalizarla a nivel industrial se suele emplear catalizadores homogéneos en su mayoría hidróxido de potasio o ácido sulfúrico, esto genera un costo de extra en la producción debido a la difícil separación de estas sustancias.

El presente estudio se centra en la síntesis de un catalizador sólido denominado dióxido de circonio sódico ( $ZrO_2-Na$ ) por el método Sol-Gel, para la transesterificación de aceite de *Jatropha Curcas* y a partir del muestreo del biodiésel obtenido a diferentes tiempos y temperaturas se determina la cinética de reacción.

Tanto el catalizador como el biodiésel producido se analizaron para determinar ciertos datos cuantitativos y cualitativos, en el caso del catalizador, este sometió a análisis térmico-gravimétrico y espectroscopia infrarroja, para presenciar la estabilidad del sólido y sus grupos funcionales. Por otra parte, el biodiésel fue analizado por la técnica térmico-gravimétrico para conocer su comportamiento en función de la temperatura. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1H$ -RMN) ayuda a determinar la presencia de ésteres y cuantificarlos, y la espectroscopia infrarroja para comprobar los grupos funcionales de ésteres del biodiésel. Estas caracterizaciones funcionaron como base para el diseño y la simulación de una planta productora de biodiésel con catalizadores heterogéneos en Aspen Plus.

Los resultados de  $^1H$ -RMN indican mayor conversión a ésteres metílicos a una temperatura de 55 °C, complementado con los resultados termogravimétricos de muestras de biodiésel obtenida a 55 °C, la cual contiene mayor porcentaje masa de compuestos en evaporación a temperaturas entre 80 - 120°C atribuida a ésteres metílicos logrando así los datos necesarios para el diseño y simulación de una planta de producción de biodiésel con catalizadores heterogéneos, en la cual se diseñaron los equipos para obtener la mayor cantidad de biodiésel y aprovechamiento de corrientes.

## Abstract

Biofuels are the alternative to some fossil fuels due to their lower or zero environmental impact. Their discovery has taken much longer than expected, but the way to produce them in greater quantities and at lower cost is still a subject of research. Biodiesel is the replacement of diesel, and the way to produce or obtain it is known as transesterification, which is a chemical reaction between oils with high content of triglycerides and an alcohol, to catalyze it at industrial level is usually used homogeneous catalysts mostly potassium hydroxide or sulfuric acid, this generates an extra cost in production due to the difficult separation of these substances.

The present study focuses on the synthesis of a solid catalyst called sodium zirconium dioxide ( $ZrO_2-Na$ ) by Sol-Gel method, for the transesterification of *Jatropha Curcas* oil and from the sampling of the biodiesel obtained at different times and temperatures the reaction kinetics is determined.

Both the catalyst and the biodiesel produced were analyzed to determine certain quantitative and qualitative data. In the case of the catalyst, it was subjected to thermal-gravimetric analysis and infrared spectroscopy, to witness the stability of the solid and the functional groups in it. On the other hand, the biodiesel was analyzed by thermal-gravimetric techniques to know its behavior as a function of temperature. Proton nuclear magnetic resonance ( $^1H-NMR$ ) spectroscopy helped to determine the presence of esters and quantify them, and infrared spectroscopy to check the functional groups of esters in the biodiesel. These characterizations served as the basis for the design and simulation of a biodiesel production plant with heterogeneous catalysts in Aspen Plus.

The  $^1H-NMR$  results indicate higher conversion to methyl esters at a temperature of 55 °C, complemented with the thermogravimetric results of biodiesel samples obtained at 55 °C, which contains higher mass percentage of compounds in evaporation at temperatures between 80 - 120°C attributed to methyl esters obtaining the necessary data for the design and simulation of a biodiesel production plant with heterogeneous catalysts, in which the equipment was designed to obtain the greatest amount of biodiesel and use of streams.

# Índice

Introducción.....	1
Planteamiento del problema .....	2
Justificación .....	4
Objetivos.....	5
Hipótesis .....	5
1. Generalidades .....	6
1.1. Los biocombustibles .....	6
1.2. Biodiésel .....	8
1.3. Aceites vegetales.....	12
1.4. Ácidos grasos .....	13
1.5. Aceite de <i>Jatropha</i> .....	14
1.6. Reacción de transesterificación .....	17
1.7. Catálisis empleadas en la producción de biodiésel.....	19
1.7.1. Catálisis homogénea para la producción de biodiésel.....	21
1.7.2. Catálisis heterogénea para la producción de biodiésel.....	22
1.8. Catalizadores básicos soportados por método Sol-Gel.....	26
1.9. Cinética de reacción.....	27
1.9.1. Métodos para la determinación de parámetros de ecuación de velocidad .....	28
1.9.2. Ecuación de Arrhenius .....	31
1.10. Simulación .....	33
1.11. Simulador Aspen Plus.....	34
1.12. Modelos termodinámicos.....	35
1.13. Diseño .....	38
2. Antecedentes.....	40
3. Metodología.....	45
3.1. Síntesis de catalizador.....	46
3.2. Reacción de transesterificación con aceite de <i>Jatropha</i> .....	47
3.3. Determinación de cinética de reacción .....	49
3.4. Técnicas de caracterización .....	50
3.4.1. Análisis termogravimétrico .....	51
3.4.2. Espectroscopia infrarroja.....	51
3.4.3. Resonancia magnética nuclear de protón .....	53
3.5. Simulación en Aspen Plus .....	54

3.5.1. Selección de componentes .....	55
3.5.2. Selección de modelo para propiedades físicas .....	56
3.5.3. Ambiente de simulación.....	57
3.6. Diseños bases .....	58
4. Resultados y discusión .....	59
4.1. Espectroscopia infrarroja .....	59
4.2. Análisis termogravimétrico TGA.....	60
4.2.1. Análisis termogravimétrico del catalizador ZrO <sub>2</sub> -Na.....	60
4.2.2. Análisis termogravimétrico de biodiésel obtenido a diferentes temperaturas....	61
4.3. Resultados de <sup>1</sup> H-RMN.....	64
4.4. Cinética de transesterificación de aceite de <i>Jatropha Curcas</i> .....	67
4.4.1. Determinación de orden y coeficiente de velocidad de reacción .....	68
4.4.2. Determinación de ecuación de Arrhenius .....	70
4.4.3. Diseño de planta productora de biodiésel a partir de aceite de <i>Jatropha</i> con catalizadores heterogéneos.....	72
5. Conclusiones.....	79
6. Referencias bibliográficas .....	81
Apéndice A.....	87
Apéndice B .....	88

## Índice de figuras

No. Figura.	Descripción	Página
1.1	Hoja, Flor y Fruto de la <i>Jatropha Curcas</i> .	15
1.2	Frutos y semillas de <i>Jatropha</i> en diferentes estados de maduración.	16
1.3	Reacción de transesterificación.	18
1.4	Mecanismo de transesterificación básica homogénea.	19
1.5	Mecanismo de transesterificación de triglicéridos por hidróxido de potasio.	21
1.6	Mecanismo de Eley-Rideal (ER) de ácido de Brønsted y catalizadores de ácido sólido de Lewis.	24
1.7	Mecanismo de Langmuir Hinshelwood (LH) de ácido de Brønsted y catalizadores de ácido sólido de Lewis.	25
1.8	Diagrama ilustrativo del método sol-gel.	26
1.9	Comparativa de la energía de activación para reacción catalizada y no catalizada.	32
1.10	Linealización de ecuación de Arrhenius.	33
1.11	Árbol de decisión de Carlson.	37
3.1	Diagrama metodológico.	45
3.2	Diagrama de síntesis de catalizador de $ZrO_2-Na$ .	46
3.3	Diagrama de proceso de reacción de transesterificación.	48
3.4	Micro balanza de thermal analysis SDT Q600.	51
3.5	Esquema de componentes de un equipo de resonancia magnética nuclear.	54
3.6	Diagrama del proceso para la simulación en Aspen Plus	55
3.7	Ambiente de selección de componentes en Aspen Plus.	56
3.8	Pestaña de búsqueda avanzada de componentes en Aspen Plus.	56
3.9	Ambiente de métodos para estimación de propiedades en Aspen Plus.	57
3.10	Ambiente de simulación en Aspen Plus.	57
4.1	Espectro infrarrojo de catalizador $ZrO_2-Na$ .	59
4.2	Espectros infrarrojos de biodiésel a diferentes temperaturas.	60
4.3	TGA-DTG de catalizador $ZrO_2-Na$ .	61

4.4	Termograma de biodiésel obtenido a 45 °C y dos horas de reacción.	62
4.5	Termograma de biodiésel obtenido a 50 °C y dos horas de reacción.	62
4.6	Termograma de biodiésel obtenido a 55 °C y dos horas de reacción.	63
4.7	Termograma de biodiésel obtenido a 60 °C y dos horas de reacción.	63
4.8	Termograma de biodiésel obtenido a 65 °C y dos horas de reacción.	64
4.9	Espectros de H-RMN de biodiésel a 45 °C a diferentes tiempos.	65
4.10	Espectros de H-RMN de biodiésel a 50 °C a diferentes tiempos.	65
4.11	Espectros de H-RMN de biodiésel a 55 °C a diferentes tiempos.	66
4.12	Espectros de H-RMN de biodiésel a 60 °C a diferentes tiempos.	66
4.13	Espectros de H-RMN de biodiésel a 65 °C a diferentes tiempos.	67
4.14	Gráficas de cinética de orden uno para; Tripelargonina, Trioleína, y Tripalmitina.	69
4.15	Rendimiento del biodiésel a diferentes temperaturas.	70
4.16	Graficas de linealización de ecuación de Arrhenius para la transesterificación de Tripelargonina.	71
4.17	Comportamiento del alcohol por la temperatura.	71
4.18	Flowsheet de la planta productora de biodiésel.	73
4.19	Valores óptimos de numero de platos de columna DESGLY.	73
4.20	Gráfico de análisis de sensibilidad en función de los números de platos para la columna de destilación DESBIO.	74
4.21	Gráfico de análisis de sensibilidad en función del reflujo para la columna de destilación DESBIO.	74
4.22	Gráfico de análisis de sensibilidad en función de los números de platos para la columna de destilación DESMET.	75
4.23	Gráfico de análisis de sensibilidad en función del reflujo para la columna de destilación DESMET.	76
4.24	Planta productora de biodiésel a partir de aceite de Jatropha con catalizadores heterogéneos.	77
4.25	Planta productora de biodiésel con catalizadores homogéneos.	78

## Índice de tablas

<b>No. Tabla.</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Clasificación de la producción de biocombustibles y principales materias primas.	7
1.2	Diferentes tipos de biocombustibles.	8
1.3	Comparación de las normas ASTM y EN para las propiedades del biodiésel	10
1.4	Comparación de distintas fuentes de materia prima para la producción de biodiésel.	12
1.5	Nombres comunes de ácidos grasos	14
1.6	Propiedades fisicoquímicas y composición del aceite de <i>Jatropha</i> .	17
1.7	Catálisis empleadas en la obtención de biodiésel.	20
3.1	Correlación de temperaturas y muestras.	49
3.2	Técnicas de caracterización.	50
4.1	Coeficientes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas para orden uno.	69
4.2	Valores de energía de activación y factor pre-exponencial.	72
4.3	Composición de flujos de entrada y salida del destilador DESBIO.	76

## Introducción

El uso de combustibles fósiles para la generación de energía sigue siendo un tema de preocupación debido a su impacto ambiental, especialmente con todo lo relacionado a emisiones de gases de efecto invernadero y la consideración con los asuntos de salud y seguridad, para ello se han impulsado búsquedas de nuevas fuentes de energía, así como alternativas de energización de vehículos de motor.

El biodiésel es actualmente una fuente de combustible amigable con el medio ambiente y logra tener una igual o mejor efectividad en comparación con el diésel de fuentes fósiles, pero para su obtención se suele emplear compuestos y equipo que afecta su costo total haciendo su valor en efecto igual o mayor al diésel.

El emplear la catálisis heterogénea para la producción de biodiésel tiene ventajas sobre la homogénea por su efectiva separación y posible reutilización de catalizadores. A nivel laboratorio para el lavado de catalizadores sólidos utilizados en transesterificación (catálisis heterogénea) se emplean compuestos con afinidad a moléculas polares y no polares para la separación de productos de aceite o biodiésel adheridos al catalizador, este proceso cuenta como un gasto evidente para la producción a nivel industrial.

La simulación de plantas en paquetes de simulación como Aspen PLUS, Aspen HYSYS, CHEMCAD, EMSO, entre otros, logran la estimación de costo además de ayudar en visualizar, optimizar y estudiar los procesos químicos, como es el caso de la obtención de biodiésel.

El proyecto tiene como principio el análisis de simulación de plantas para producción de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha* y metanol catalizadas por catalizadores sólidos, con la finalidad de identificar variables óptimas para una producción a nivel industrial, esto se obtendrá con la disminución de gasto energético y reutilización de materias primas, lo cual tiene un efecto directo con el costo de producción. Para complementar la simulación se emplearán análisis cinéticos de transesterificación heterogénea.

## Planteamiento del problema

La creciente preocupación por la disminución de los suministros de combustibles fósiles y el aumento de los precios del petróleo, así como los efectos adversos, los impactos ambientales y la salud humana por el uso de tales combustibles han llevado a la necesidad de encontrar combustibles alternativos que reduzcan la dependencia de los combustibles fósiles. El biodiésel de fuentes de aceites vegetales y animales ha sido identificado como una alternativa. Sin embargo, el principal obstáculo en la producción y comercialización de biodiésel es el costo de producción. Este alto costo es atribuido principalmente al costo del uso de aceite vegetal comestible como materia prima. Existe la necesidad de obtener biodiésel sin comprometer la seguridad alimentaria.

Alrededor del 98% de las emisiones de carbón son producto de la combustión de combustibles fósiles, por lo que los biocombustibles líquidos y gaseosos se han hecho más atractivos debido a sus beneficios medioambientales.

La principal desventaja para la comercialización a gran escala de biodiésel es su alto costo de producción, 1.5 a 3 veces mayor que diésel fósil. Este hecho se atribuye en gran medida al costo de materias primas de aceite vegetal fresco.

La creación de biocombustibles a partir de aceites vegetales no comestibles de plantas, como la especie *Jatropha*, han sido defendidas por muchos investigadores. La *Jatropha curcas* es considerada la especie más adecuada para la producción de biodiésel porque cumple con todos los requisitos estándar de la Unión Europea y, sobre todo, por su capacidad de resistencia a la sequía inducida por ADNC (Ácido desoxirribonucleico complementario: JCPIP2) gen encontrado en esta especie. Openshaw, K. (2000), indica que varios organismos gubernamentales, organizaciones internacionales, organismos nacionales y organizaciones no gubernamentales están promoviendo el uso de *Jatropha curcas* y otros métodos amigables con el medio ambiente para promover la sustentabilidad.

Hay dos objetivos principales de estas iniciativas;

1. Utilizar aceites vegetales y sus derivados para fines económicos y sostenibilidad ambiental en el desarrollo rural.
2. Hacer que las áreas rurales sean autosuficientes en energía, especialmente energía de combustibles líquidos. Esto se logrará, cuando sea posible, sin desplazar otros

cultivos agrícolas o competir por tierra que tiene una mayor oportunidad en otras aplicaciones.

Un tema de misma magnitud e interés es la problemática de la viabilidad de implementar proyectos en procesos de investigación, esto debido a sus probabilidades de riesgo tanto económico como de seguridad ambiental y social.

## Justificación

El biodiésel es una alternativa prometedora contra el diésel convencional, dada sus características como combustible renovable y biodegradable, presentando menores perfiles de emisión. Además, se puede producir a partir de residuos de aceites vegetales comestibles y no comestibles. Entre los aceites no comestibles destaca el aceite de *Jatropha* debido a sus ventajas de obtenerse de una planta que tiene la capacidad de crecer en tierras marginales y degradadas, requiere de poca agua para su crecimiento, y se adapta a condiciones adversas de salinidad y suelos áridos.

Pero la producción de biodiésel a nivel comercial tiene un costo mayor al diésel convencional, uno de los motivos es el uso de producto catalítico homogéneo empleado, lo cual genera altos costos de procesos de separación, una gran alternativa es emplear catalizadores heterogéneos que además de la facilidad de separación cuenta con las ventajas de ser un material de resistencia a altas temperatura, con grandes valores de áreas específicas, y oportunidad de reutilización lo cual lo hace un producto aún más amigable con el ambiente.

Desafortunadamente utilizar catalizadores heterogéneos para producir biodiésel a nivel industrial aún tiene sus limitantes ya sea por el desconocimiento del impacto económico del proceso por emplear estos materiales o por la existencia de algunos materiales que tienden a disminuir su actividad debido a motivos de desactivación, lo cual los hace menos atractivos.

El diseño y simulación del proceso de producción de biodiésel con catalizadores heterogéneos en Aspen Plus da el enfoque necesario para determinar la factibilidad del uso de este tipo de materiales a nivel industrial a partir de estimaciones de costos mediante las herramientas del simulador, además de la comparación de los tratamientos de catalizadores y la optimización de variables.

# Objetivos

## Objetivo General

Evaluar las propiedades del combustible obtenido en el simulador Aspen Plus simulado a partir de la transesterificación de aceite de *Jatropha* a biodiésel, para así modelar su composición y su comportamiento, para su posterior optimización, con la finalidad de determinar el proceso adecuado para su producción a nivel escalar.

## Objetivos específicos

Determinar mediante espectroscopia infrarroja los posibles grupos funcionales de aceite y biodiésel fijados a los catalizadores.

Definir los componentes del aceite de *Jatropha* y biodiésel en el simulador Aspen Plus.

Modelar y diseñar la planta productora de biodiésel en el simulador Aspen Plus.

Definir las variables viables a optimizar para la reducción de gasto energético y costo mediante análisis de sensibilidad.

Emplear el análisis económico de Aspen Plus para identificar la mejor configuración de reutilización de catalizadores.

## Hipótesis

La simulación y evaluación de plantas productoras de biodiésel a partir de catalizadores heterogéneos prevé ahorros económicos. Mediante el empleo de herramientas de análisis del simulador Aspen Plus se logrará la optimización, dando como resultado el camino para la solución de un biodiésel más barato en función de su producción y costo.

# 1. Generalidades

## 1.1. Los biocombustibles

El agotamiento de las reservas mundiales de petróleo y el aumento en las preocupaciones ambientales han estimulado la búsqueda de combustibles renovables alternativos que sean capaces de cumplir una creciente demanda de energía. En las últimas décadas, la investigación y el conocimiento de los beneficios de las materias primas renovables han intensificado los esfuerzos por obtener fuentes de energía sostenibles. Una de las ramas de fuentes alternas son los biocombustibles, los cuales se producen a partir de residuos de plantas o animales.<sup>[1]</sup>

Dentro de los biocombustibles se encuentran combustibles líquidos de origen vegetal conocidos como biocarburantes, estos provienen de las distintas reacciones físico - químicas que ha sufrido la materia orgánica. Los biocarburantes se pueden dividir en dos grupos básicos. Por una parte, se encuentran los bioalcoholes, que provienen de la fermentación alcohólica de cultivos vegetales ricos en azúcares y, por otra, los bioaceites, derivados de diversos tipos de especies oleaginosas, así como también de la transformación de los aceites vegetales usados. Una de las grandes ventajas de estos tipos de combustibles radica en su origen. Proviene de material de forraje vegetal, al cual se le ha extraído parte del dióxido de carbono que se podría liberar en la atmósfera, disminuyendo así su impacto al momento de la combustión, de manera que contribuye a minimizar el efecto de los gases invernadero.<sup>[2]</sup>

Entre los biocombustibles se pueden incluir al bioetanol, biodiésel, biometanol, y muchos otros. Los dos productos más desarrollados y empleados de esta clase de combustibles son, el bioetanol y el biodiésel. En general los biocombustibles deben cumplir con tres cualidades; ser de fácil acceso, amigables con el medio ambiente y competitivos tecnoeconómicamente.

En la Tabla 1.1 se presenta una breve comparativa de los principales biocombustibles y su situación global. En 2020, cerca de 64% del etanol se produjo a partir del maíz, 26% de la caña de azúcar, 3% de la melaza, 3% del trigo y el resto de otros cereales, yuca o remolacha azucarera. Cerca de 77% del biodiésel se basó en aceites vegetales (37% aceite de canola, 27% aceite de soya y 9% aceite de palma) o aceites de cocina de desecho (23%). Las tecnologías más avanzadas basadas en materias primas celulósicas (por ejemplo, residuos de cultivos, cultivos destinados a la generación de energía o maderas) no representan grandes

porcentajes de la producción total de biocombustibles. Los sectores internacionales de biocombustibles están fuertemente influenciados por políticas nacionales con tres objetivos primordiales: brindar apoyo al productor, reducir las emisiones de GEI o disminuir la independencia energética.<sup>[3]</sup>

Tabla 1.1. Clasificación de la producción de biocombustibles y principales materias primas.<sup>[3]</sup>

	Clasificación de la producción (periodo base)		Principales materias primas	
	Etanol	Biodiésel	Etanol	Biodiésel
Estados Unidos	1 (45.2%)	2 (19.5%)	Maíz	Aceite de soya
Unión Europea	4 (4.9%)	1 (34.1%)	Remolacha azucarera /trigo / maíz	Aceite de colza / aceites de cocina de desecho
Brasil	2 (26.2%)	4 (12.0%)	Caña de azúcar / maíz	Aceite de soya
China	3 (8.1%)	8 (2.2%)	Maíz / yuca	Aceites de cocina de desecho
India	6 (2.1%)	14 (0.4%)	Melaza	Aceites de cocina de desecho
Canadá	7 (1.4%)	10 (0.7%)	Maíz / trigo	Aceite de canola / aceite de soya
Indonesia	21 (0.2%)	3 (12.3%)	Melaza	Aceite de palma
Argentina	9 (0.9%)	5 (6.6%)	Melaza / maíz	Aceite de soya
Tailandia	8 (1.4%)	6 (3.6%)	Melaza / yuca	Aceite de palma
Colombia	13 (0.4%)	10(1.4%)	Caña de azúcar	Aceite de palma
Paraguay	14 (0.4%)	17 (0.03%)	Caña de azúcar	Aceite de soya

Nota: Los números se refieren a la posición que los países ocupan en la clasificación de la producción mundial; los porcentajes se refieren a la cuota de producción de los países en el periodo base. El biodiésel incluye diésel renovable (también conocido como Aceite Vegetal Hidrotratado o HVO) en el recuento de estas Perspectivas, aunque son productos diferentes.

## 1.2. Biodiésel

Los biocombustibles se conforman especialmente de biocarburantes como alcoholes, éteres, ésteres y otros productos químicos que provienen de compuestos orgánicos de base celulósica (biomasa) extraída de plantas silvestres o de cultivo y en algunos casos de residuos animales, que sustituyen en mayor o en menor parte el uso de la gasolina en el transporte o destinados a producir electricidad. El biodiésel conforma parte de estos combustibles como se muestra en la Tabla 1.2, en específico de los biocombustibles líquidos.<sup>[4]</sup>

El biodiésel, de acuerdo a la American Society of Testing and Materials (ASTM), se define como un éster monoalquílico de ácidos grasos de cadena larga derivado de lípidos renovables, tales como aceites vegetales, que se emplea en los motores de ignición por compresión (motores diésel) o en calderas y en los motores de combustión interna sin requerir de ninguna modificación en el motor y conservar la misma eficiencia que el diésel común; puede usarse en mezclas con el diésel, las más conocidas son B20 y B100.<sup>[5-7]</sup>

Tabla 1.2. Diferentes tipos de biocombustibles.<sup>[4]</sup>

Sólidos	Líquidos	Gaseosos
Paja	Alcoholes Biohidrocarburos	Gasógeno
Leña sin procesar	Aceites vegetales	Biogás
Astillas Briquetas y pellets	Ésteres derivados de aceites vegetales (Biodiésel)	Hidrógeno
Triturados finos	Aceites de pirólisis	
Carbón vegetal		

En 1913 Rudolph Diesel escribió “*El uso de aceites vegetales como combustibles puede parecer insignificante hoy, pero con el tiempo pueden convertirse en combustibles tan importantes como el petróleo o el carbón lo son en nuestros días*”.<sup>[8]</sup>

Lo que actualmente conocemos como biodiésel (metil-ésteres obtenidos a partir de la técnica de transesterificación) fue utilizado por primera vez en motores automotrices en Europa durante la segunda guerra mundial ante la escasez de derivados del petróleo durante ese periodo especial. Pero no fue sino hasta finales de la década de los 70's y principios de los

80's que la preocupación por los altos precios del petróleo promovió una extensa experimentación de la técnica de obtención de biodiésel de una gran variedad de aceites vegetales y grasas animales en la búsqueda de fuentes alternativas de energía.<sup>[9,10]</sup>

El biodiésel puede emplearse en mezclas con el diésel del petróleo en relaciones del 2% (B2), 5% (B5), o 20 % (B20). También puede emplearse puro (B100). Se denomina B100 cuando cumple los requerimientos de la ASTM D 6751. De acuerdo con los estándares los alquil ésteres deben ser > 96.5 P%.<sup>[11]</sup>

El proceso por el cual se obtiene el biodiésel se conoce como transesterificación, la cual se puede realizar mediante varios métodos como: catálisis homogénea, catálisis heterogénea, alcohol supercrítico sin catalizador, entre otros.<sup>[12]</sup>

Una de las características del biodiésel es su color amarillo-ámbar, con una viscosidad similar a la del diésel de petróleo, no es inflamable, no es explosivo, con un punto de inflamación superior comparado con el diésel de petróleo, es biodegradable, disminuye significativamente las emisiones de gases tóxicos y de otras sustancias volátiles cuando se quema como combustible.<sup>[13]</sup> Además, presenta mejor índice de cetano y mejor eficiencia en la lubricación.<sup>[14]</sup> Las normas (ASTM y EN) para el biodiésel y el diésel de petróleo se muestran en la Tabla 1.3. La práctica internacional condujo a la adopción de una nomenclatura única para identificar la concentración de biodiésel en las mezclas, conocida como nomenclatura BXX, donde XX corresponde al porcentaje en volumen del biodiésel en la mezcla diésel/biodiésel. Por ejemplo, B2, B5, B20 y B100 son combustibles con una concentración de 2%, 5%, 20% y 100% de biodiésel, respectivamente. Actualmente existen cuatro concentraciones principales de biodiésel que se utilizan en el mercado de los combustibles: El total (B100), las mezclas (B20 a B30), el aditivo (B5) y el aditivo lubricante (B2). Las mezclas B5 y B20 son las más comunes.<sup>[15]</sup>

Asimismo, el biodiésel se caracteriza por estar casi libre de azufre y compuestos aromáticos comparado con el diésel convencional, ser no tóxico, biodegradable, y, tener emisiones bajas de materiales particulados e hidrocarburos policíclicos de nitrógeno y CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> producido se recicla por fotosíntesis.<sup>[16]</sup>

Tabla 1.3. Comparación de las normas ASTM y EN para las propiedades del biodiésel.<sup>[15]</sup>

	ASTM D6751 FAEE	EN14214 FAME
Densidad a 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	-	0.86-0.9
Viscosidad a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	1.9-6	3.5-5
Punto de inflamación (°C)	93	120
Azufre (mg/kg)	15 máx.	10 máx.
Agua (mg/kg)	500 máx.	500 máx.
Número de cetano	47 min	51 min
Cenizas (% masa)	0.02	0.02
Valor de acidez (mg KOH/g)	0.5 máx.	0.5 máx.
Metanol (% masa)	0.2 máx.	0.2 máx.

El biodiésel se considera el mejor candidato para sustituir al diésel convencional (de petróleo) debido a las siguientes ventajas <sup>[17, 18]</sup>:

- Uso sin modificaciones del motor
- Proporciona un buen rendimiento del motor
- Se exhibe una combustión mejorada debido a su contenido de oxígeno
- Presenta baja toxicidad
- Tiene la capacidad de mezclarse en cualquier proporción con combustible diésel regular a base de petróleo
- Disminución de emisión de CO hasta 10-50%
- Disminución de hidrocarburos hasta 10-50%
- Disminución de emisión de compuestos aromáticos y aldehídos de un 13%.
- Disminución de emisión del CO<sub>2</sub> y de SO<sub>2</sub> hasta un 100%
- Disminución de emisión de hollín hasta 40-60%
- Reducción de emisión de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), en particular los de acción cancerígena: Fenantreno 97%; Benzofluorantreno 56%; Benzopirenos 71%.

- Los compuestos del biodiésel (metiles ésteres) son biodegradables, en menos de 21 días desaparecen todas las trazas en la tierra.

También se puede utilizar en calderas u hornos diseñados para usar aceites de calefacción o en equipos de iluminación alimentados con aceite. <sup>[18]</sup>

Las desventajas del biodiésel están asociadas con sus propiedades fisicoquímicas y son las siguientes <sup>[19]</sup>:

- Posee poder solvente con algunos plásticos y derivados del caucho, componente de los motores.
- Tiempo de vida útil máximo 6 meses, por su escasa estabilidad oxidativa.
- En temperatura menores a 0°C, presenta problemas de fluidez debido a tiende a solidificarse.
- Mayor emisión de gases nitrogenados (NOx) que los combustibles fósiles.

Una de las soluciones al problema de emisión de gases de nitrogenados es el empleo de aditivos, mezclas biodiésel-gasoil y uso de catalizadores que disminuyen las emisiones de NOx. <sup>[20]</sup>

Más del 95% de la materia prima para producción de biodiésel se obtiene a partir de aceite comestible debido a que se produce ampliamente en muchas regiones y la calidad del biodiésel obtenido a partir de estos aceites se acerca mucho al combustible diésel. Sin embargo, existen algunos problemas tales como la competencia con el mercado de los aceites comestibles incrementando tanto el costo de los aceites como del biodiésel. <sup>[21]</sup> Por otra parte, causa deforestación en algunos países porque algunos bosques han sido talados con fines de cultivo. En la Tabla 1.4, se presentan comparaciones de áreas requeridas para producción de aceite de diferentes fuentes, su rendimiento y su productividad anual. Se observa que las ventajas de emplear *Jatropha* para la obtención de aceites vegetales es la de menor requerimiento de área de producción y mayor rendimiento de aceite en comparación a plantas como girasol y soja, además otra fuente importante de aceite para la producción de biodiésel con mínima área requerida es la producida por microalgas.

Tabla 1.4. Comparación de distintas fuentes de materia prima para la producción de biodiésel. <sup>[22]</sup>

Organismo	Rendimiento de aceite (L/ha)	Productividad de biodiésel (L/ha/año)	Superficie equivalente requerida (ha×10 <sup>6</sup> )
Palma	2400	5950	3.972
<i>Jatropha</i>	1300	1892	12.490
Colza	1100	1190	19.859
Girasol	690	952	24.823
Soja	400	445	52.986
Microalga	18750	12000	1.969

La producción de biodiésel se logra a través de diferentes tipos de materias primas, esto a su vez depende de la posición geográfica y el clima del lugar. Por ejemplo, en Europa se emplea el aceite de girasol y colza, mientras que en países tropicales predomina el aceite de palma, el de soja en Estados Unidos y aceite de canola en Canadá. Singh y Singh en 2010, informaron de las principales materias primas empleados en la producción de biodiésel son semillas de algodón, aceite de palma, girasol, soja, canola, colza y *Jatropha curcas*. <sup>[23, 24]</sup>

### 1.3. Aceites vegetales

El aceite vegetal es un compuesto orgánico constituido en la mayoría de los casos por una mezcla de 95% de triglicéridos y 5% de ácidos grasos libres, esteroides, ceras y otros compuestos minoritarios, su obtención es a partir de semillas u otras partes de las plantas. <sup>[25]</sup> En algunos casos se tratan de plantas no aptas para consumo humano, como el de ricino, *Jatropha curcas* o algodón. La composición de los aceites vegetales les da propiedades como estabilidad, dificultad de degradación, incapacidad para disolverse en agua y menor densidad que esta. Suelen emplearse con fines alimenticios, energéticos o de lubricación, igualmente se deterioran químicamente con el tiempo, debido a procesos de oxidación; conocido como rancidez, el cual constituye una de las principales causas de pérdida de la calidad de alimento con alto grado de lípidos. <sup>[26]</sup>

## 1.4. Ácidos grasos

Los ácidos grasos consisten en cadenas de átomos de carbono (C) con uniones de átomos de hidrógeno (H). Habitualmente los diferentes ácidos grasos naturales cuentan con un número único par de átomos de carbono, dado que las cadenas se forman en unidades C-C. Clasificándose según su longitud de cadena en: cadena corta, media o larga, o por su grado de saturación: saturados o insaturados y por la posición de los dobles enlaces en: entre el noveno y el décimo átomo de carbono. En la Tabla 1.5 se presenta la nomenclatura común de algunos ácidos grasos con su respectiva estructura.

Es importante también identificar las propiedades y cualidades que diferencian a los ácidos grasos saturados de los insaturados, es por ello por lo que a continuación se presentan:

Los ácidos grasos saturados como su nombre lo indica se trata de un compuesto saturado con el máximo número posible de hidrógeno, debido a este fenómeno suelen ser inertes y muy estables. En términos de utilización, estos pueden soportar altas temperaturas y almacenarse durante largos periodos.<sup>[27]</sup> Por otra parte los ácidos grasos insaturados se dividen en dos grandes grupos, ácidos grasos monoinsaturados y los poliinsaturados:

- Los ácidos grasos monoinsaturados cuentan con dos átomos de hidrógeno menos, lo que les confiere la libertad de dos brazos capaces para la formación de un segundo enlace, denominado doble enlace entre dos átomos de carbono.
- Los ácidos grasos poliinsaturados tienen menor cantidad de átomos de hidrógeno en comparación a los monoinsaturados.

Lo que establece que, a mayor cantidad de dobles enlaces, mayor la insaturación, y más reactivos son los ácidos grasos. Además, los ácidos grasos insaturados son importantes dentro de la fisiología nutricional.

Tabla 1.5. Nombres comunes de ácidos grasos. [28]

Estructura (C:N)	Nombre común
4:0	Ácido Butírico
12:0	Ácido Láurico
14:0	Ácido Mirístico
16:0	Ácido Palmítico
18:0	Ácido Estearico
20:0	Ácido Araquídico
24:0	Ácido Lignocérico
18:1 (n-9)	Ácido Oleico
18:2 (n-6)	Ácido Linoleico
18:3 (n-3)	Ácido Linolénico
20:4 (n-6)	Ácido Araquidónico
20:5 (n-3)	Ácido Eicosapentaenoico
22:6 (n-3)	Ácido Docosahexaenoico

### 1.5. Aceite de *Jatropha*

La familia Euphorbiaceae es la sexta familia de plantas con flores más diversas, conformada por aproximadamente 8 000 especies agrupadas en 317 géneros; distribuidas sobre todo en la región tropical y subtropical. Las especies de esta familia se caracterizan por sus variaciones morfológicas, que van desde árboles, hasta arbustos, hierbas y lianas. El género *Jatropha* perteneciente a esta familia, cuenta con más de 70 especies, que se destacan por su dureza, rápido crecimiento y fácil propagación; las semillas de *Jatropha* especialmente *J. pohliana*, *J. gossypifolia* y *J. curcas* tienen un alto contenido de aceite, lo cual ha permitido que estas especies se consideren como cultivos potenciales para la producción de biodiésel.

[29,30]

La especie *Jatropha curcas* es un arbusto o árbol pequeño originario de América, pero ampliamente cultivado en países de Asia y África; es reconocida por ser un excelente cultivo debido a que se adapta fácil a zonas áridas, semiáridas y de alta pluviosidad, además, tiene pocas plagas y enfermedades. Es próspera en suelos de baja fertilidad y en terrenos baldíos permite recuperar nutrientes, restaurar y rehabilitar suelos afectados por la erosión y mejorar la captura de carbono por el suelo.<sup>[31]</sup> Respecto al aspecto de la planta; es un arbusto caducifolio de 4-6 m de altura; el diámetro del tronco aproximado es de 14-18 cm en arbustos adultos; con una corona delgada de ramas muy redondeadas y extendidas. Las flores actinomorfas y dispuestas en racimos, 5 sépalos, de 5-7 mm de largo, corola de color amarillo verdoso campanulada, los pétalos de 0.5 – 1 cm de largo. Las hojas obsérvese en la Figura 1.1, adultas de 15- 20 cm de largo, 14 a 18 cm de ancho penta lobuladas, delgadas, glabras, haz de color verde claro con nervios mediales y secundarios color amarillo y ligeramente unidos, el envés de color verde opaco con los nervios mediales y secundarios muy pronunciados, el margen entero, el ápice agudo, la base cordada, pubescente por el envés, nerviación palmitifida, con 5 nervios principales originados desde la base de la hoja. En la Figura 1.2, se presentan los diferentes estados de maduración del fruto de *Jatropha*, de la fruta se identifica una drupa oval, de 4 a 5 cm de largo y 3 a 4 cm de ancho, en estado inmaduro presenta un color verde, y maduro se torna de un color amarillo de sabor amargo; contiene tres semillas de forma ovoide, de 20 a 24 mm de longitud y de 10-12 mm de ancho, tienen forma convexa en la parte dorsal y tectiforme en la ventral, presentando algunas líneas amarillentas, con una línea blanquecina apical, indicando la posición de 11 la carúncula.  
[32,33]

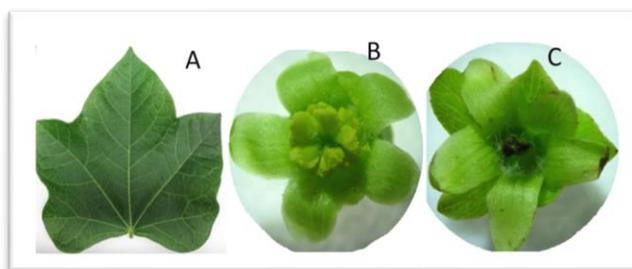


Figura 1.1. Hoja (A), Flor (B) y Fruto (C) de la *Jatropha Curcas*.<sup>[33]</sup>



Figura 1.2. Frutos (A) y semillas (B) de *Jatropha* en diferentes estados de maduración. [33]

En México puede desarrollarse naturalmente los genotipos de semillas tóxicas y no tóxicas de la *Jatropha*. Las semillas no tóxicas se encuentran en su mayoría en el norte de Puebla, Veracruz, mientras que los estados de Guerrero, Michoacán y Chiapas tienen el 90% de las semillas tóxicas. También se ha encontrado en estados como Sonora, Sinaloa, San Luis Potosí, Jalisco, Oaxaca, Tabasco, Yucatán, Quintana Roo, Tamaulipas, Hidalgo y Morelos. Es capaz de sobrevivir a sequías y cultivarse en suelos pobres y arenosos, además, de su semilla es posible retirar hasta un 40% de aceite, por otra parte, del resto de la planta se puede conseguir látex y otras sustancias para insecticidas y aplicaciones medicinales. Estudios han revelado un rendimiento de 1 900 litros de aceite por hectárea de *Jatropha* cultivada a partir del segundo año. [19, 34-37]

Las propiedades fisicoquímicas del aceite de *Jatropha* y su composición se muestran en la Tabla 1.6. El aceite extraído de la semilla tiene buena estabilidad a la oxidación en comparación con el aceite de soja, de baja viscosidad en comparación con el aceite de ricino y una baja temperatura de congelación en comparación con el aceite de palma. Se han demostrado conversiones altas (mayores a 95%) de biodiésel con el aceite de *Jatropha*. [31,37]

Se ha demostrado la eficiencia del biodiésel en motores de combustión, los resultados indican que el biodiésel de *Jatropha* tiene mismo rendimiento que el diésel y como anteriormente se indicó, tiene mayores emisiones de óxidos de nitrógeno que el diésel convencional, pero las emisiones de densidad de humo de monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos no combustionados (HC) se redujeron en comparación con el anterior. Esta

reducción puede ser debido a que la combustión del aceite es completa. En consecuencia, el biodiésel derivado de la *Jatropha* pueden ser una gran alternativa para motores de diésel. [38]

Tabla 1.6. Propiedades fisicoquímicas y composición del aceite de *Jatropha*.

Agua % w	6.6
Grasa % w	38.0
Carbohidratos totales % w	32.5
Proteína % w	18.2
Cenizas % w	4.0
Gravedad específica a 30°C	0.92
Valor calorífico MJ/kg	37.8
Acidez	1.24
Índice de saponificación	197
Índice de Yodo	102
Materia insaponificable %	0.4

## 1.6. Reacción de transesterificación

La transesterificación consiste en la reacción de un triglicérido (comúnmente se encuentran en los aceites y microalgas) con un alcohol para formar alquil ésteres y glicerol. Una forma simplificada de la reacción de transesterificación se observa en la Figura 1.3. Se utiliza alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos, debido a que la reacción es reversible. El metanol es usado con mayor frecuencia ante el etanol, debido a sus ventajas físicas y químicas (es polar y es un alcohol de cadena corta) y a su bajo costo; además, el metanol reacciona rápidamente con los triglicéridos y se disuelve fácilmente en álcalis. Como se muestra en la Figura 1.3, para que se lleve a cabo la reacción de transesterificación estequiométricamente completa es necesario mantener una relación molar de alcohol a triglicéridos de 3:1. Sin embargo en la práctica es necesaria una relación mayor para desplazar el equilibrio y aumentar el rendimiento, lo cual puede ir desde una relación 5:1 hasta 20:1; no obstante, la velocidad de transesterificación también depende de las condiciones de operación, del tipo de catalizador y de igual manera a la variedad de triglicéridos presentes en el aceite o en la grasa. [39]

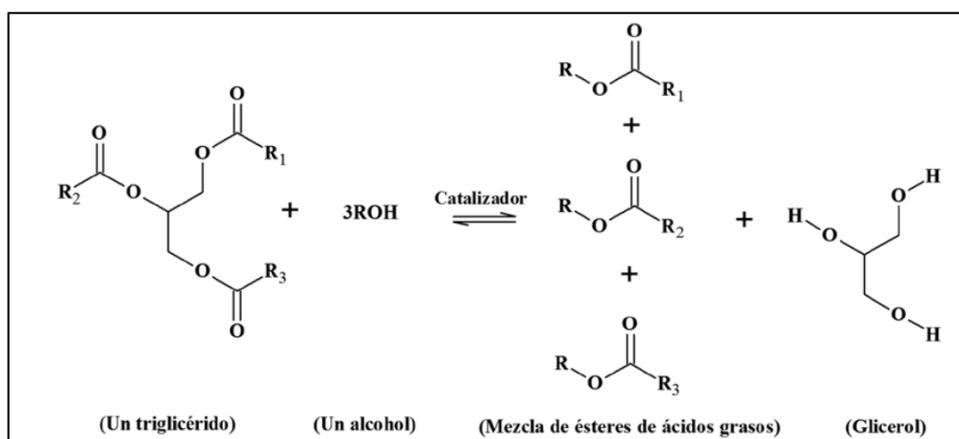


Figura 1.3. Reacción de transesterificación. <sup>[14, 40]</sup>

El mecanismo de reacción de transesterificación consiste en tres pasos de reacciones consecutivas reversibles, donde los triglicéridos se convierten paso a paso a diglicéridos, monoglicéridos y por último a glicerol, produciendo en cada etapa un mol de alquil éster. <sup>[40]</sup>

El mecanismo de la reacción de transesterificación por catálisis heterogénea tiene principios similares a los establecidos en la catálisis homogénea de sistemas ácidos o básicos, este se fundamenta en las características nucleofílicas y electrofílicas del grupo carbonilo de los triglicéridos y del alcohol. En la catálisis homogénea básica el factor importante es producir un alcóxido nucleofílico a partir del alcohol (Figura 1.4) que luego ataque la parte electrofílica del grupo carbonilo. La ruptura de los triglicéridos requiere de tres pasos: en el primero, se forma un intermediario tetraédrico debido al ataque nucleofílico del alcóxido al carbono electrofílico del grupo carbonilo. En el segundo paso, el intermediario se descompone formando un ion diacilglicérido y el éster alquílico del ácido graso. En el último paso se recupera el catalizador por transferencia de un protón. Estos pasos se repiten hasta formar los tres ésteres de ácidos grasos y glicerina. En catálisis ácida homogénea, inicialmente el grupo carbonilo del triglicérido se protona por acción del catalizador ácido, luego sufre el ataque del alcohol formando un intermediario tetraédrico inestable que se descompone en el éster del ácido graso y el ion diacilglicérido. A diferencia de la catálisis básica, el átomo de carbono del grupo carbonilo de los triacilglicéridos se vuelve más electrofílico y más susceptible a ser atacado por el alcohol. Este proceso es más lento que el mecanismo básico. Esta importante diferencia en el mecanismo hace que los procesos tengan lugar a través de distintas velocidades de reacción.

Al igual que en catálisis homogénea, las características ácidas y básicas en catálisis heterogénea son propiedades importantes en la transesterificación de triacilglicéridos.

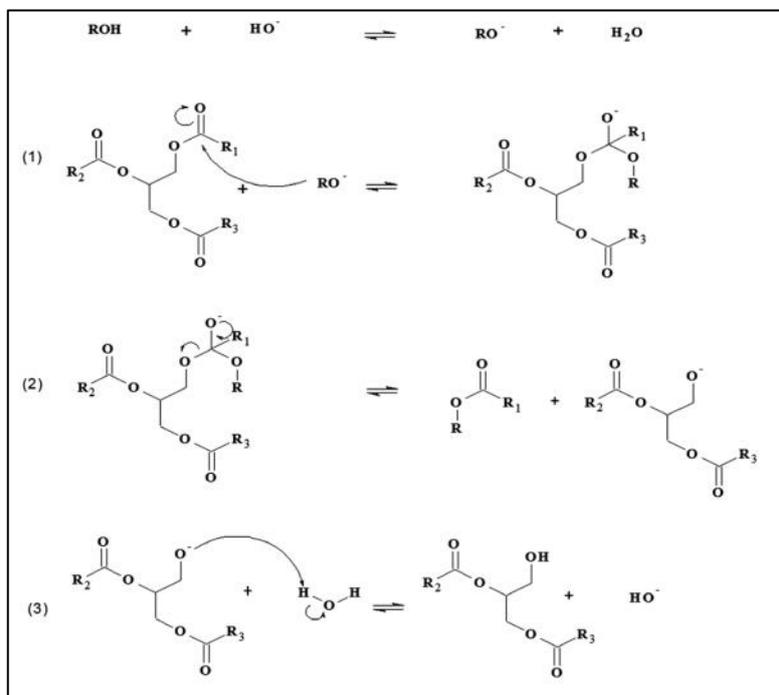


Figura 1.4. Mecanismo de transesterificación básica homogénea. <sup>[14]</sup>

A diferencia de los sistemas homogéneos, en la catálisis heterogénea la adsorción de especies y la desorción de productos se llevan a cabo en la superficie del catalizador sólido. Con respecto a la catálisis heterogénea ácida en reacciones de transesterificación, se han propuesto dos hipótesis sobre el mecanismo de reacción: mecanismo de un solo sitio (tipo Eley-Rideal (ER) o de doble sitio, también conocido como modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH). En el mecanismo de reacción de un solo sitio, un carbonilo del triacilglicérido se adsorbe en el sitio activo del catalizador y luego es atacado por el alcohol en la fase líquida. El mecanismo del doble sitio sugiere que los dos reactantes (triacilglicérido y alcohol) se adsorben en sitios activos del catalizador, de manera que la reacción ocurre con las dos especies adsorbidas.

## 1.7. Catálisis empleadas en la producción de biodiésel

La palabra catálisis que se deriva del griego: kata (abajo) y lyein (aflojar, ayudar o facilitar) fue usada por primera vez por Berzelius en 1835. Ya que la catálisis puede resultar de

aditivos homogéneos y/o heterogéneos, denominados catalizadores, según el sistema bajo estudio, se hace la distinción entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad de una o varias reacciones químicas, logrando el equilibrio en menor tiempo, sin ser consumido y sin formar parte de la reacción. [41]

Como se muestra en la Tabla 1.7, la transesterificación puede ser llevada a cabo mediante diferentes tipos de catálisis, las cuales se suelen clasificar en catálisis homogénea, catálisis heterogénea, catálisis enzimática. [18,42]

Tabla 1.7. Catálisis empleadas en la obtención de biodiésel. [43,44]

<b>Tipo de catálisis</b>	<b>Catalizadores</b>	<b>Ejemplo de catalizadores</b>
Catálisis homogénea	Ácidos homogéneos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Básicos homogéneos	KOH y NaOH
Catálisis heterogénea	Ácidos heterogéneos	Zeolitas, resinas sulfónicas, SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> y catalizadores a base de carbono.
	Básicos heterogéneos	MgO, CaO y Na/NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Catálisis enzimática	Enzimas	Lipasas, Candida, Penicillium y Pseudomonas

Además de las catálisis previamente mencionadas, también se puede presentar la transesterificación con alcohol supercrítico, la cual consta de la reacción del aceite y alcohol a altas presiones, forzando la interacción de moléculas a temperaturas superiores a las de ebullición del alcohol, formando una única fase y ocurriendo la reacción espontánea y rápidamente, además tolera que la materia prima contenga agua, logrando altos valores de conversión del 91.7% a biodiésel, sin la necesidad de emplear un catalizador físico, suprimiendo el paso de remoción del catalizador, pero presentando el uso de energía extra para el proceso. [45,46]

### 1.7.1. Catálisis homogénea para la producción de biodiésel

Actualmente la síntesis de biodiésel a nivel industrial se desarrolla mediante la catálisis homogénea, y en específico de la catálisis homogénea básica o alcalina, debido a su mayor velocidad de reacción en comparación a la homogénea ácida, casi 4000 veces más rápida que la catalizada por la misma cantidad de un catalizador ácido. En este tipo de catálisis es mayormente empleado los catalizadores de hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), metóxido de sodio (NaOCH<sub>3</sub>), entre otros. Hay varios estudios exhaustivos sobre transesterificación homogénea básica, en la Figura 1.5 se presenta un mecanismo general de interacción catalítica del hidróxido de potasio con las moléculas metanol y triglicérido. <sup>[47]</sup>

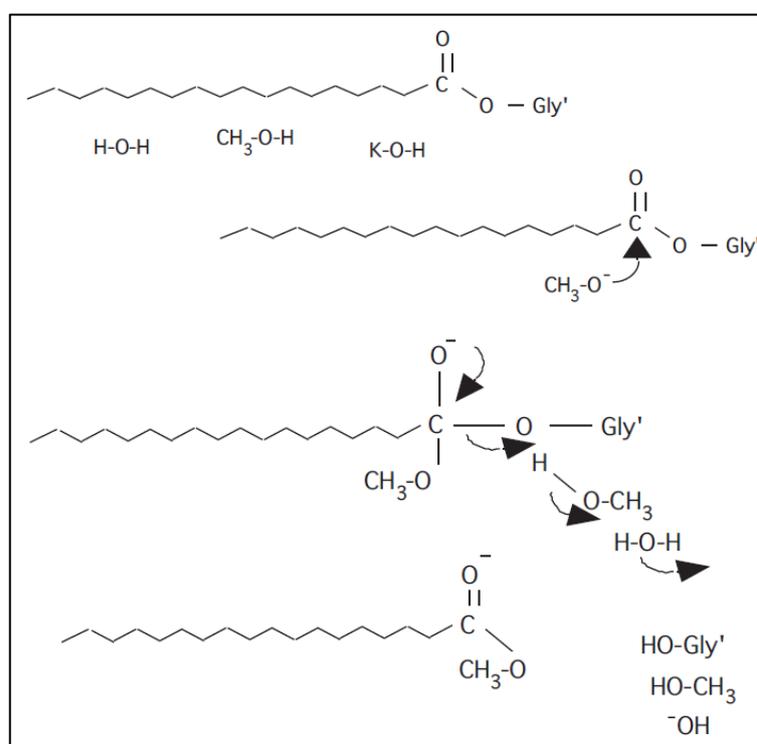


Figura 1.5. Mecanismo de transesterificación de triglicéridos por hidróxido de potasio. <sup>[47]</sup>

Por otra parte, en transesterificación homogénea ácida son más notables los catalizadores de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido sulfónico (HO-S-OH), ácido clorhídrico (HCl), sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), entre otros. El ácido sulfónico y el ácido sulfúrico se prefieren como catalizadores para la producción de biodiésel.

El proceso consta primeramente de cargar el aceite en el reactor de biodiésel y luego la introducción de la mezcla de catalizador/alcohol al reactor. Aunque los catalizadores dan un alto rendimiento de biodiésel, la reacción como se mencionó, es lenta. Tanto en la catálisis ácida como en la básica, la relación molar de alcohol a aceite es el factor principal que influye

en la reacción. La adición de exceso de alcohol acelera la reacción y favorece la formación de productos de biodiésel.<sup>[48]</sup>

Los pasos implican durante la transesterificación catalizada por ácido son:

1. La protonación inicial del ácido para dar un ion oxonio ( $H_3O^+$ ).
2. El ion oxonio y un alcohol sufren una reacción de intercambio para dar el intermedio.
3. Este a su vez puede perder un protón para convertirse en un éster.<sup>[49]</sup>

Es posible la reversibilidad de cada uno de los pasos anteriores pero el punto de equilibrio de la reacción se desplaza a la generación de ésteres en presencia de un exceso de alcohol.

Los procesos que emplean catálisis homogénea para la creación de biodiésel tienen ciertas desventajas, comenzando por su baja competitividad en costos ante el diésel del petróleo, dificultad de recuperación de catalizadores y costos extras de material neutralizante como ácidos o bases que dependen de la naturaleza del catalizador.

### **1.7.2. Catálisis heterogénea para la producción de biodiésel**

Ante las desventajas de la catálisis homogénea, la investigación en catalizadores heterogéneos ha crecido, dando lugar a materiales más baratos al permitir su reutilización y oportunidad de operar en un proceso continuo de lecho fijo.

Materiales como óxidos, hidrotalcitas, zeolitas, MCM-41, entre otros, se han empleado como catalizadores de transesterificación de triglicéridos, pero los de mayor uso en producción de biodiésel son óxidos de álcali u óxidos de metales alcalinotérreos soportados sobre una gran superficie.<sup>[50]</sup>

Existen dos hipótesis de mecanismos de reacción para la transesterificación de aceites por catalizadores heterogéneos ácidos (de sitios Bronsted y Lewis), Eley-Rideal (mecanismo de sitio único, ver Figura 1.6) y Langmuir-Hinshelwood (mecanismo de sitio dual, ver Figura 1.7). Los triglicéridos de aceites a transesterificar se absorben en la superficie del catalizador debido a la protonación del carbono de grupos carbonilo, seguido del ataque del alcohol (comúnmente metanol) en fase líquida. En la Figura 1.6 se presenta el mecanismo de Eley-Rideal (ER), el cual se refiere a la adsorción del grupo carboxilo de triglicéridos (TG) en el sitio activo del catalizador y protonación para que el alcohol en fase líquida lo ataque. El mecanismo del doble sitio sugiere que los dos reactantes (triglicérido y alcohol) se adsorben

en sitios activos del catalizador, de manera que la reacción ocurre con las dos especies adsorbidas. El mecanismo tiene cuatro pasos importantes. El primer paso 1(a) y 1(b) consiste en la adsorción de ambos reactantes en la superficie del catalizador. En el segundo paso (2) se produce un intermediario tetraédrico a partir del grupo alcóxido. Un éster del ácido graso se produce en el tercer paso y un diglicérido es el producto en el último paso. <sup>[51]</sup>

Tanto los catalizadores sólidos ácidos como los básicos pueden ser del tipo Brønsted y Lewis. El mecanismo de transesterificación de triglicéridos empleando catalizadores sólidos básicos con fundamento en el modelo ER consiste en la adsorción del alcohol en el sitio catalítico para formar un ion alcóxido, que luego ataca al carbono positivamente polarizado del triacilglicérido en la fase líquida.

La presencia de catalizadores con una fuerte acidez o basicidad acelera considerablemente el ajuste del equilibrio, además de utilizar un exceso de alcohol para lograr un alto rendimiento del éster; aunque puede dificultar la recuperación de la glicerina.

La principal desventaja de utilizar catalizadores sólidos (heterogéneos) para la producción de biodiésel es debido a su baja actividad catalítica en comparación con los catalizadores homogéneos, pero el uso de catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel es inevitable a nivel industrial, debido a su variedad de sitios ácidos (con diferentes concentraciones de acidez de Brønsted o acidez de Lewis) en sus superficies en comparación a los catalizadores homogéneos. Para aumentar la actividad catalítica de catalizadores sólidos, se pueden emplear diferentes soportes. Pero utilizar varios catalizadores sólidos soportados para la producción de biodiésel, no es económicamente factible debido a las reacciones secundarias desfavorables. Mediante el uso de soportes para catalizadores, las actividades catalíticas de los catalizadores sólidos se mejoran hasta cierto punto, pero aún hay necesidad de mejorarlos más. <sup>[52]</sup>

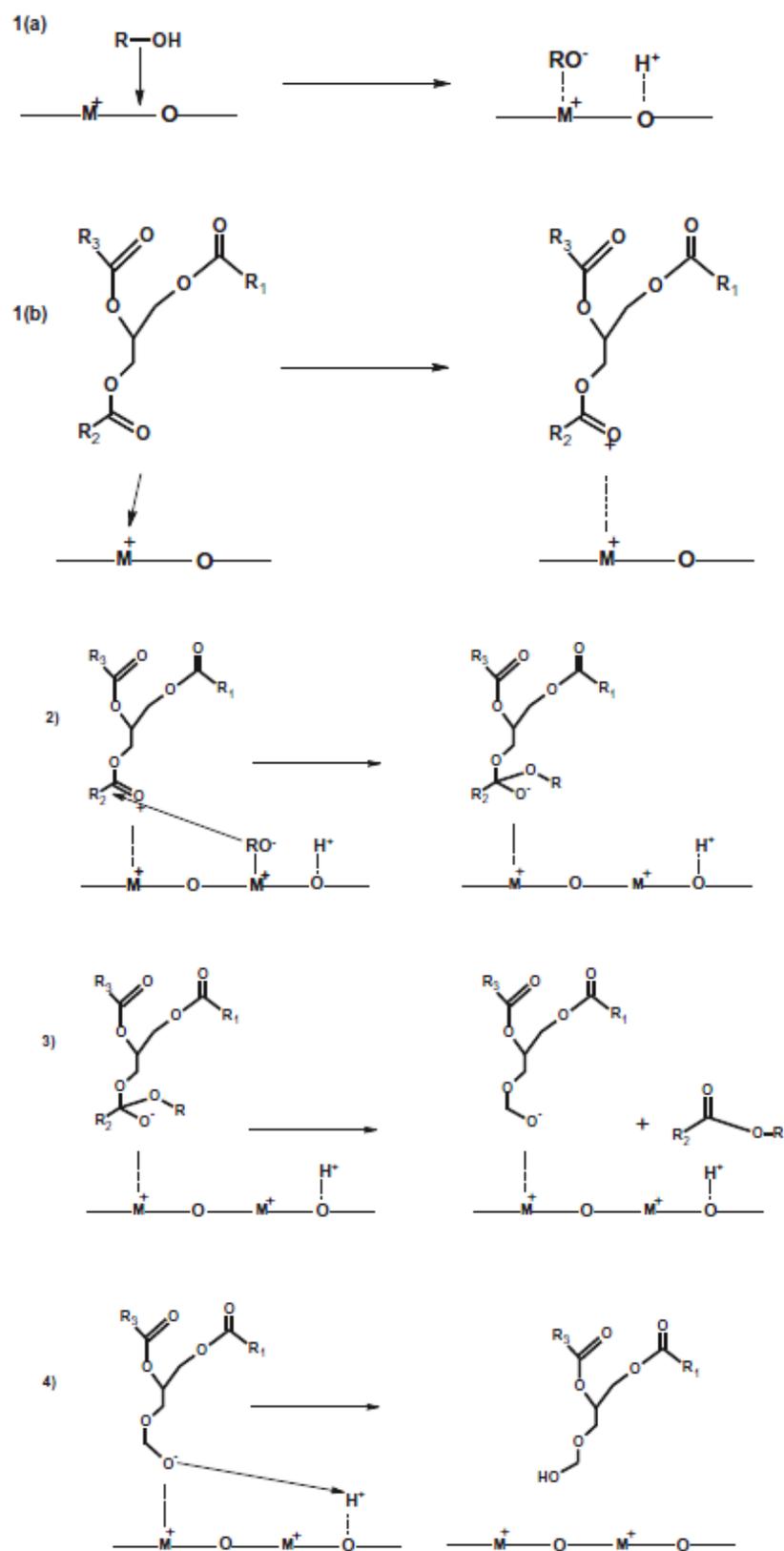


Figura 1.6. Mecanismo de Eley-Rideal (ER) de (a) ácido de Brønsted y (b) catalizadores de ácido sólido de Lewis. [51]

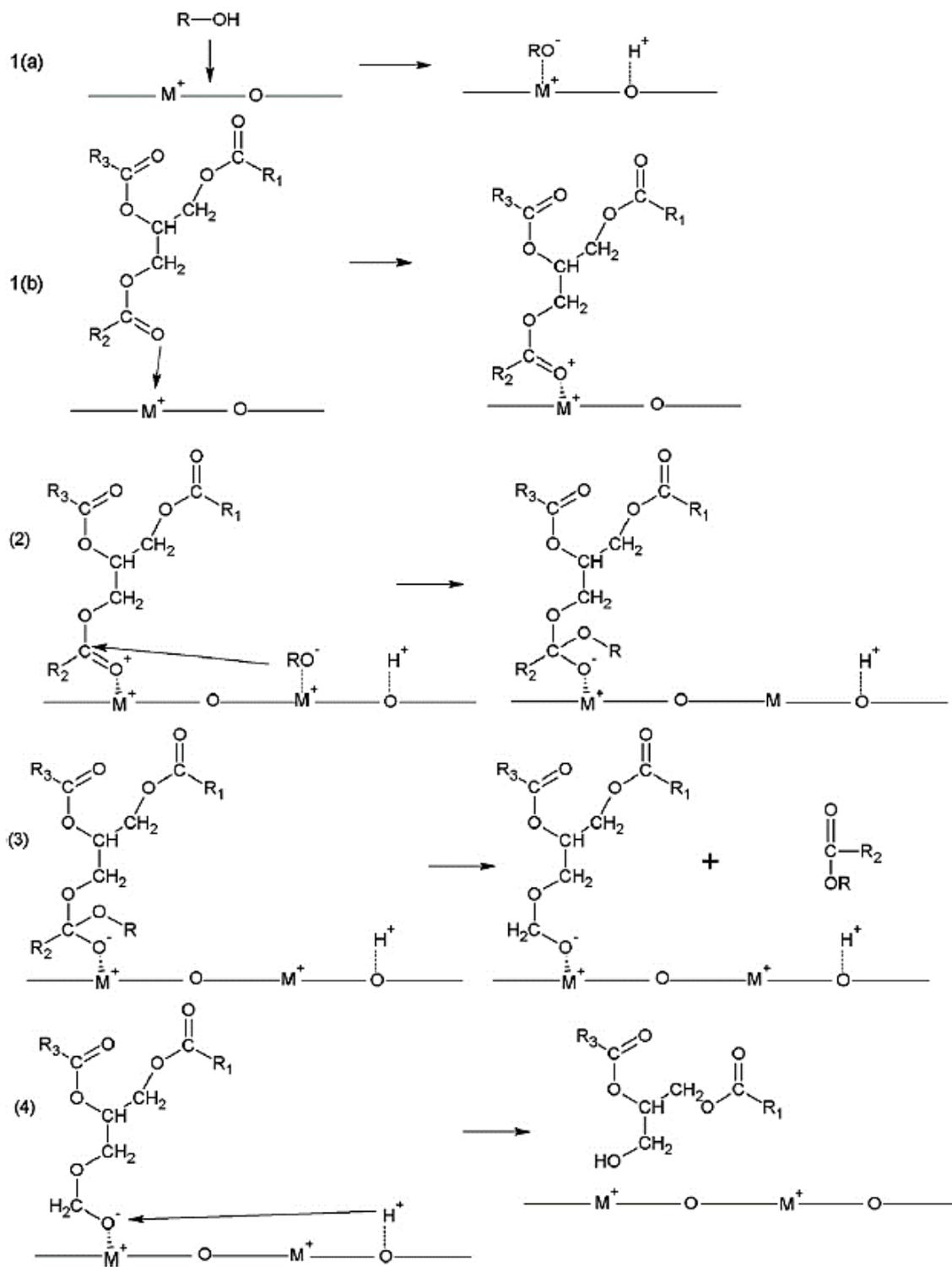


Figura 1.7. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH) de (a) ácido de Brønsted y (b) catalizadores de ácido sólido de Lewis. <sup>[51]</sup>

## 1.8. Catalizadores básicos soportados por método Sol-Gel

El método sol-gel es empleado con frecuencia para la formación de catalizadores entre ellos los silicatos, el método dota de ciertas ventajas a los materiales como mayor área superficial, arreglo morfológico más estable, entre otros. Este proceso consta, como se muestra en la Figura 1.8, del uso de precursores en solución coloidal (sol) de especies que condensan y eventualmente interconectan como una red tridimensional inmóvil que abarca el espacio de su contenedor de reacción (gel). El secado de un gel en condiciones ambientales o con calor provocará típicamente una contracción cuando el disolvente abandone los microporos de la red de silicatos. Este tipo de material se llama xerogel. Alternativamente, el secado supercrítico puede ser aplicado para eliminar el solvente produciendo un producto que es más similar al tamaño y forma del gel original. Dichos aerogeles pueden tener fracciones de volumen de sólidos bajas cercanas al 1% y, por lo tanto, volúmenes de poros muy altos. El uso de pH básico y un exceso de agua puede provocar la precipitación de partículas.

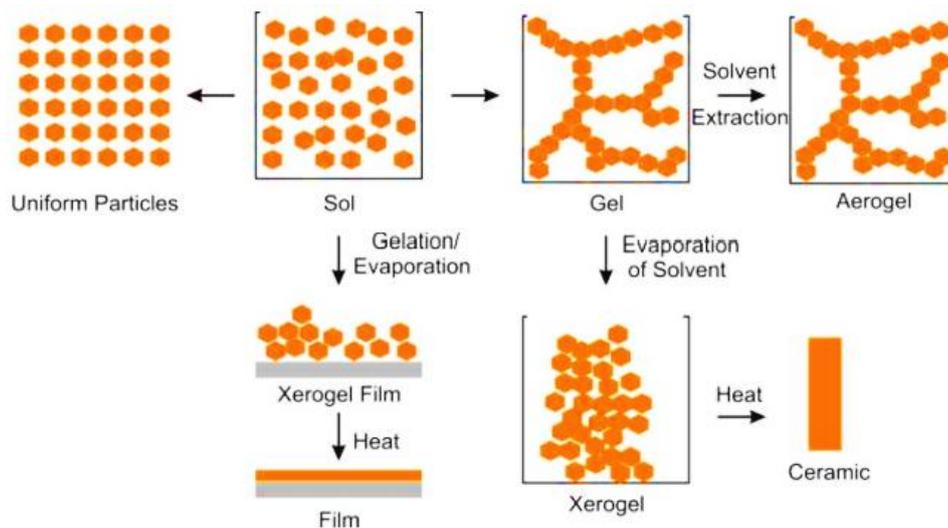


Figura 1.8. Diagrama ilustrativo del método sol-gel. <sup>[53]</sup>

Los metales alcalinos influyen en la modificación cristalina tetragonal-monoclónica. Los iones de metales alcalinos de tamaño reducido tienden a estabilizar fase tetragonal  $ZrO_2$  mientras que aquellos con mayor radio iónico favorecen la modificación tetragonal monoclónica. Es por ello por lo que la adición de iones de sodio por método sol-gel, presenta una fase tetragonal estable.

Los catalizadores de dióxido de circonio impregnado con sodio y sintetizados por el método sol-gel han sido estudiados por algunos autores como Cruz, L. (2017) y Briones, M. (2019), con la diferencia de creación a partir de los precursores, butóxido de circonio IV y alcohol terbutílico por Cruz, y propóxido de circonio IV y 1-propanol por Briones, ambos catalizadores presentan una naturaleza básica debido a su incrustación de ion sodio y logran un rendimiento de conversión a biodiésel efectivo.<sup>[54,55]</sup>

Algunas propiedades del catalizador sintetizado por Briones son las siguientes:

Tabla 1.9. Propiedades texturales del catalizador de ZrO<sub>2</sub>-Na.<sup>[55]</sup>

<b>ZrO<sub>2</sub>-Na</b>	
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	28
Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	0.101
Diámetro de poro (Å)	38
Tamaño de cristal	5.70

## 1.9. Cinética de reacción

Para una reacción llevada a cabo en un reactor de mezcla completa que opera por lotes (*batch*), dado un volumen constante y la concentración es la misma en cualquier posición del reactor, la ecuación es la siguiente:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad \dots 1.1$$

Tal ecuación diferencial muestra la definición de la velocidad de reacción, la cual se entiende como la cantidad de moles de la especie *i* que reaccionan por unidad de tiempo. Por lo tanto, una ecuación de velocidad es una expresión algebraica que está dada en función de las sustancias presentes en la reacción (reactivos/productos).

La velocidad de las reacciones químicas puede ser modificadas por diferentes parámetros como:

- Concentración de reactivos
- Temperatura y presión

- Catalizadores
- Disolventes y fuerzas iónicas del medio

Para lograr una expresión algebraica consistente a la reacción real se comienza por la formación de mecanismos de reacción o modelo cinético, los cuales son secuencias de reacciones elementales teóricas que derivan a una ecuación de velocidad específica en función de una reacción global coherente con las observaciones experimentales. Diferentes mecanismos pueden dar el mismo resultado. Por otra parte, un coeficiente o constante de velocidad ( $k$ ) son términos de proporcionalidad que multiplican la concentración en las ecuaciones de velocidad. El término de constante se atribuye a una reacción elemental, mientras que un coeficiente se atribuye en un contexto más empírico. Además de estos elementos, se debe tener en cuenta el orden de reacción que representa la proporcionalidad de las concentraciones de reactantes o productos elevados a una potencia específica ( $n$ ). [56]

Una representación general de lo mencionado puede ser la siguiente:

$$-r_i = kC_i^n \quad \dots 1.2$$

Donde:

$-r_i$ : velocidad de reacción de reactante  $i$ , consumo (-).

$k$ : constante de velocidad de reacción.

$C_i$ : concentración de reactante  $i$ .

$n$ : orden de reacción.

### 1.9.1. Métodos para la determinación de parámetros de ecuación de velocidad

Para la obtención de las variables de una ecuación de velocidad es necesario el tratamiento de los datos experimentales mediante métodos, que suelen deducirse a partir del reactor en el cual se obtuvieron tales datos. Uno de los métodos empleados y confiables para un reactor *Batch* son los denominados métodos integrales. Este método emplea un procedimiento de ensayo y error para determinar el orden de reacción, buscando la función apropiada de la concentración que corresponde a una ley de velocidad específica que sea lineal respecto al tiempo.

Los pasos para realizar el método integral son los siguientes:

1. Suposición del orden de reacción e integración de la ecuación de velocidad.
2. Calcular la función de concentración resultante para los datos y graficar en función del tiempo.
3. Si con la suposición de orden la gráfica es lineal ( $R^2 \approx 1$ ), es la correcta, si la gráfica no cumple con linealidad aproximada ( $R^2 \approx 1$ ), se repite el procedimiento, pero con orden de reacción diferente.

Partiendo de ecuación 1.2 de velocidad de reacción.

$$-r_i = kC_i^n$$

Para orden  $n = 0$ .

$$-r_i = kC_i^0$$

$$-r_i = k$$

Se sabe que el balance de moles es:

$$-r_i = \frac{dC_i}{dt}$$

$$-k = \frac{dC_i}{dt}$$

Agrupando e integrando:

$$-kdt = dC_i \rightarrow -k \int_0^t dt = \int_{C_{i0}}^{C_i} dC_i$$

$$C_i = C_{i0} - kt \quad \dots 1.3$$

Para orden  $n = 1$ .

$$-kC_i = \frac{dC_i}{dt}$$

Agrupando e integrando:

$$-kdt = \frac{dC_i}{C_i} \rightarrow -k \int_0^t dt = \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{C_i}$$

$$\ln C_i = -kt + \ln C_{i0} \quad \dots 1.4$$

Para orden  $n = 2$ .

$$-kC_i^2 = \frac{dC_i}{dt}$$

Agrupando e integrando:

$$-kdt = \frac{dC_i}{C_i^2} \rightarrow -k \int_0^t dt = \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{C_i^2}$$

$$\frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_{i0}} + kt \quad \dots 1.5$$

Una alternativa para tener un valor aproximado del orden de reacción es el conocido como método de orden desconocido, el cual parte de la siguiente manera:

$$-r_i = kC_i^n$$

$$\frac{dC_i}{dt} = kC_i^n$$

Agrupando e integrando:

$$k \int_0^t dt = - \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{C_i^n}$$

$$- \int_{C_{i0}}^{C_i} C_i^{-n} dC_i = kt$$

$$\frac{C_i^{1-n}}{n-1} - \frac{C_{i0}^{1-n}}{n-1} = kt$$

$$C_i^{1-n} - C_{i0}^{1-n} = (n-1)kt$$

$$k = \frac{C_i^{1-n} - C_{i0}^{1-n}}{(n-1)t} \quad \dots 1.6$$

El tratamiento se centra en la iteración de valores de “ $n$ ” hasta lograr un valor de constante de velocidad “ $k$ ” similar en todos los diferentes tiempos experimentales dados. [57]

### 1.9.2. Ecuación de Arrhenius

Una de las relaciones más importantes en cinética química, que proporciona información acerca de los mecanismos de una reacción y que relaciona la constante de velocidad con la temperatura, es la ecuación de Arrhenius (ec. 1.7).

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \dots 1.7$$

Donde:

k: constante cinética,

A: factor de frecuencia o pre-exponencial

E<sub>a</sub>: energía de activación,

R: constante universal de los gases

T: temperatura

La ecuación es de mucha utilidad para el estudio de reacciones elementales; desviaciones de ella sugieren que la reacción no es simple. Arrhenius señaló que durante el curso de una reacción las moléculas de reactivos se activan por colisiones mutuas y que existe un equilibrio entre las moléculas en el estado basal y las activadas. La energía de activación representa la energía promedio que las moléculas deben adquirir para poder participar en la reacción (ver la Figura 1.9); cuando los reactivos han adquirido esta energía, y se hallan en condiciones de reaccionar para formar los productos, se dice que se encuentran en forma de complejos activados. Experimentalmente, se ha comprobado que, para casi todas las reacciones homogéneas y muchas reacciones heterogéneas, existe una dependencia entre la constante de reacción y la temperatura, que sigue la ecuación de Arrhenius. <sup>[58]</sup>

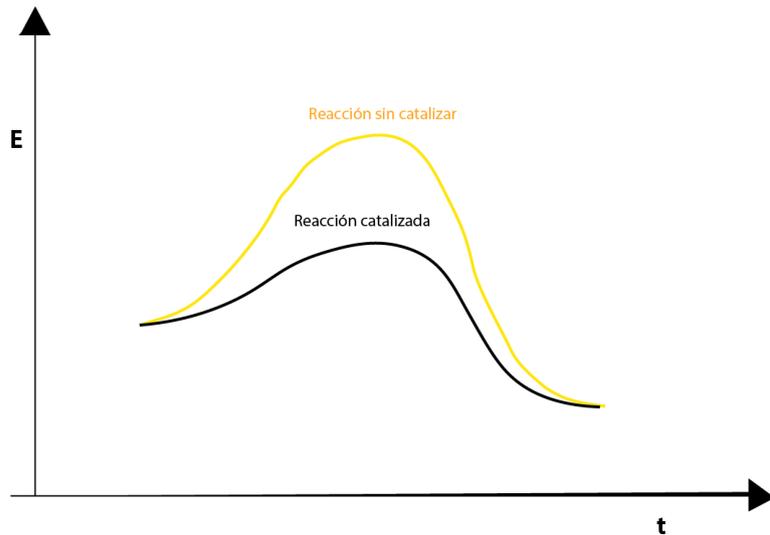


Figura 1.9. Comparativa de la energía de activación para reacción catalizada y no catalizada.

El procedimiento para determinar la ecuación de Arrhenius es el siguiente:

1. Conocer los coeficientes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas.
2. Tabular los valores logarítmicos neperianos de coeficientes de velocidad de reacción en función de la temperatura vs el inverso de la temperatura en grados  $K^{-1}$ .
3. Graficar  $\ln k$  vs  $1/T$
4. Aplicar una regresión lineal para determinar los valores de la pendiente y la ordenada al origen como se muestra en la Figura 1.10.

$$\ln k = \ln A - \frac{-E_a}{RT} \quad \dots 1.8$$

$$y = b + mx \quad \dots 1.9$$

Por lo tanto:

$$b = \ln A ; m = \frac{-E_a}{RT}$$

$$A = e^b ; E_a = -RTm$$

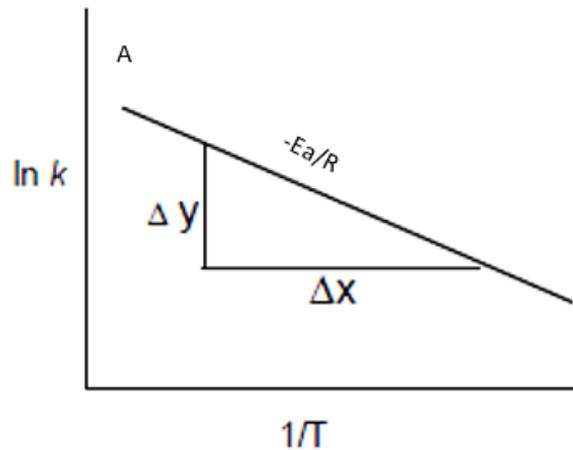


Figura 1.10. Linealización de ecuación de Arrhenius.

Lo que podría ser un aspecto de desventaja para esta ecuación es que surge de observaciones empíricas e ignora toda consideración sobre el mecanismo, por ejemplo, si están implicados uno o más estados intermedios en la conversión global de un reactivo en un producto. Sin embargo, su aplicación cumple los estándares tanto así que es requerida en el simulador Aspen plus para el diseño de reactores.

## 1.10. Simulación

El tratamiento matemático y estadístico en la aplicación de la ingeniería química ha generado un gran mercado de programas para resolver muchos problemas de modelado, en especial de simulación, síntesis, optimización, etcétera. Logrando soluciones de manera general, como específicas (procesos petroquímicos, procesos de manipulación de sólidos, hornos, sistemas con electrolitos, síntesis de moléculas, reactores biológicos, etc.).<sup>[59]</sup>

En 1966 se lanzó por primera vez el primer simulador comercial por Simulation Science (SimSci) con el nombre de PROCESS en California (US), su principal función era simular columnas de destilación. Conforme avanzaba el mejoramiento de las arquitecturas computacionales y de software el impacto fue directo también sobre simuladores de procesos químicos. Para el año 1982 nace Aspen Plus por la empresa Aspen Technology, Inc. Aspen Tech, fundada en 1981, presenciando la creación de la que sería la mayor industria de licencias de software para la simulación y optimización de plantas industriales hasta la actualidad.

La simulación de procesos químicos es indispensable para la ejecución eficiente de tareas de diseño, optimización y operación de plantas industriales. Es una herramienta de software con

la capacidad de un conjunto de funcionalidades, bases de datos de propiedades físicas, termodinámicas, operaciones unitarias, métodos numéricos y modelos cinéticos químicos integrados. En la simulación se suelen destacar los procesos de purificación y separación debido a que son una parte importante en relación calidad y costo de operación en plantas químicas, es por tanto el requerimiento detallado de los equilibrios entre las fases coexistentes de las mezclas.

Para cumplir el objetivo de producir biodiésel a partir de materias primas con bajo precio y calidad, cumpliendo con especificaciones finales de calidad necesarias para la comercialización, para ello es necesario el uso de estrategias de simulación de procesos debido a sus ventajas competitivas que aporta. La viabilidad económica, medioambiental y técnica de diferentes procesos de producción de biodiésel, han sido evaluadas por diferentes investigadores por simuladores de procesos de producción a escala industrial. Para lograrlo se necesita de información experimental de corrientes de alimentación, condiciones de reacción, productos obtenidos y refinaciones requeridas.

En la simulación de procesos se identifican dos ramas importantes, la modalidad de evaluación y la modalidad de diseño.

- En la evaluación los equipos existen y se utilizan correlaciones detalladas para predecir como el equipo se comporta bajo una variedad de condiciones de proceso.
- En el diseño se asume cierto nivel de desempeño de los equipos, tal como la conversión o el rendimiento y posteriormente los equipos son diseñados para cumplir con tales criterios. <sup>[60]</sup>

Es importante una selección adecuada de modelos termodinámicos y de parámetros, dado que a partir de ellos se logran enfoques muy precisos en los resultados simulados, un manejo inadecuado de estos puede generar un grave error. En algunas ocasiones el software envía un mensaje de advertencia cuando se emplea un modelo termodinámico no compatible con los compuestos a simular. <sup>[61]</sup>

### **1.11. Simulador Aspen Plus**

El mejor simulador para procesos químicos es el software de Aspen Plus, es ideal para la simulación de industrias de químicos a granel, productos químicos de especialidad y farmacéutica, permite la optimización de cantidad de material procesado, calidad de

producto y de energía en operaciones por lotes, continuas y combinadas. Permite la gestión de todo tipo de procesos químicos dentro de un solo ambiente gracias a su interfaz. [62]

Aspen Plus brinda la solución a problemáticas de procesos químicos, resolviendo problemas críticos de ingeniería y de operaciones que surgen a lo largo del ciclo de vida de un proceso química, además brinda aplicaciones que incluyen:

- Optimización de procesos de polímeros
- Optimización con equipo personalizado
- Análisis ambiental y de seguridad
- Estimación de propiedades físicas
- Mejora de procesos por lote
- Ingeniería conceptual simultánea
- Mejora, diseño y renovación de los procesos de destilación
- Optimización de procesos con sólidos

Cuenta con análisis económicos para la evaluación de estimados relativos de costos basados en modelos durante el diseño conceptual y con análisis energético con capacidad de evaluar cambios en el diseño para optimización de energía, costo de servicios auxiliares y de gases de efecto invernadero. Con respecto a trabajo de procesos sólidos, el software incorpora modelado de sólidos de descripción rigurosa, incorporando biblioteca comprensiva de operaciones de unidades de sólidos, como secadores, granuladores, cristalizadores, entre otros. [62]

## **1.12. Modelos termodinámicos**

La elección de métodos termodinámicos en la simulación es una parte clave, dado que una incorrecta decisión puede invalidar los resultados obtenidos. El escogerlos dependerá de los compuestos presentes, rango de presión y de temperatura en cada una de las etapas del proceso, dado que una de las facilidades del simulador Aspen Plus es definir diferentes segmentos de procesos en los cuales se pueden indicar específicos modelos termodinámicos. A partir de datos experimentales se puede validar el método termodinámico elegido, los resultados de simulación deben ser los más cercanos a estos.

Los modelos termodinámicos sirven para estimar las propiedades termodinámicas y equilibrios de fase y con estos resolver balances de materia y energía en equipos. Los simuladores cuentan con base de datos de propiedades de componentes puros, de mezclas multicomponentes y con métodos de estimación para estimar las propiedades de componentes puros y parámetros de interacción a partir de la estructura molecular y grupos funcionales de compuestos.

Se pueden agrupar en cuatros tipos fundamentales los modelos termodinámicos:

- Ecuaciones de estado
- Modelos de coeficiente de actividad
- Modelos combinados (predictivos)
- Correlaciones especiales de sistemas específicos (electrolitos, aminas, polímeros, etcétera)

A partir del árbol de decisión propuesto por Eric C. Carlson mostrado en la Figura 1.11 se puede decidir por modelos termodinámicos o paquetes de propiedades apropiados para la estimación y simulación en software como Aspen Plus.

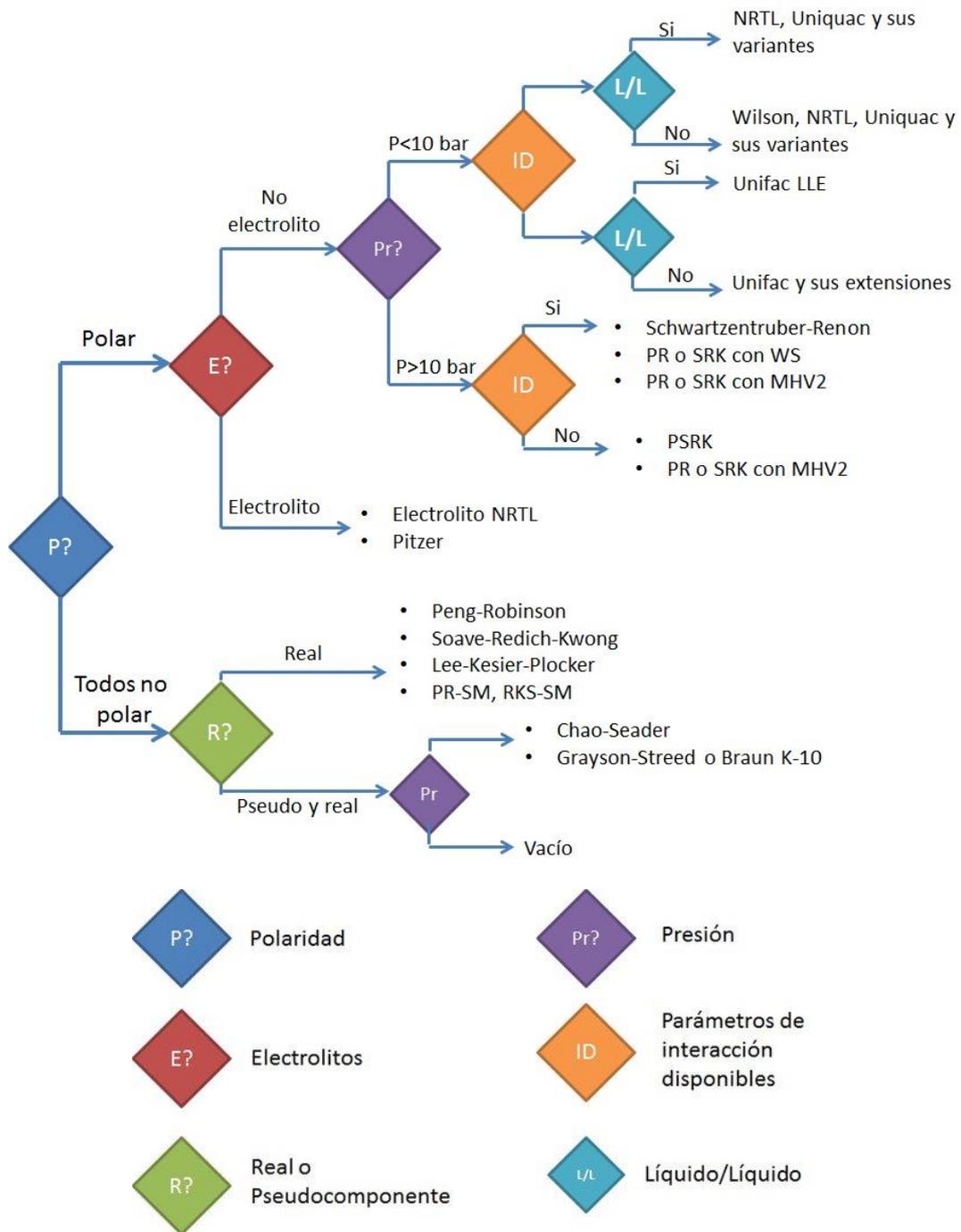


Figura 1.11. Árbol de decisión de Carlson. <sup>[63]</sup>

Cabe destacar que en muchos simuladores existen más modelos, esto se desarrollan a partir de modificación o combinación de métodos bases, haciéndolos más versátiles para la estimación de propiedades.

### 1.13. Diseño

Partiendo de que en todo proceso químico existe la transformación fisicoquímica de materias primas en los productos deseados, lo cual presenta la necesidad de determinar el trabajo mínimo asociado, esto permite establecer diferentes diseños de configuraciones para lograr una óptima transformación. Se puede afirmar que un proceso químico está vinculado al tratamiento de materiales, mediante transformaciones fisicoquímicas y/o, procesos de separación física, y/o biológicas. De manera general, el proceso se define como un sistema estructural o unidad de transformación por medio del cual los materiales que ingresan se convierten en productos deseados. Cada sistema estructural o unidad está compuesta por equipo u operaciones unitarias (módulos), encargados de realizar tareas de calentamiento, reacción química, separación, entre otros, cada unidad está conectada a otra mediante corrientes que los vinculan, con la finalidad de satisfacer las tareas específicas. Al conjunto de las unidades se les conoce como diagrama de flujo o *flowsheet*, el cual permite visualizar el esquema estructural del proceso apoyado de un simbolismo específicos para cada tipo equipo y tipo corriente.

Lo anterior da lugar a la posibilidad de numerosas variantes en el armado del diagrama de flujo de un proceso determinado, como también numerosas posibilidades para la asignación/especificación de las variables de operación y parámetros de equipo.

Al diseñar se deberá optar por un conjunto de ciertas configuraciones, con el objetivo de optimizar la estructura resultante en función de los diferentes aspectos funcionales a considerar en la planta química.

El diseño implica la selección dentro de un espacio de posibilidades, aquellas que cumplan con el criterio asociado al o los objetivos deseados, en el cual es conveniente plantar un función objetivo para optimizar. Existe una serie de aspectos que se deben contemplar a la hora de diseñar, por ejemplo, la elasticidad y la flexibilidad, la primera se refiere a la habilidad del proceso de tolerar ciertas variaciones o perturbaciones en sus parámetros y la segunda se refiere a la capacidad estructural y operativa del proceso para mantenerse funcionando óptimamente dentro del rango de diseño.

Algunos otros factores generales para considerar en el diseño son los siguientes:

- Factores controlables
- Factor económico

- Factor de impacto ambiental

El diseño se constituye principalmente de cuatro aspectos:

1. Definición del problema
2. Establecer la función objetivo
3. Síntesis del sistema
4. Reducción de espacios de alternativas

Establecer la función objetivo es determinar los criterios para la selección de alternativas, mientras que la síntesis implica el origen del conjunto de alternativas posibles, y la reducción es la selección de las alternativas que cumplen de manera óptima con las especificaciones deseadas.

Para el diseño en la ingeniería el núcleo central está constituido por el lazo iterativo *síntesis – análisis – evaluación – optimización*. La síntesis de procesos puede ser la etapa más difícil y exigente para el ingeniero químico. <sup>[64]</sup>

## 2. Antecedentes

Bo, X. y col., en 2007, sintetizaron catalizadores de  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante un método de impregnación. Evaluaron sus rendimientos catalíticos en la transesterificación del aceite de palma con metanol y analizaron los efectos de la relación de carga de KF a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , relación molar de metanol/aceite, cantidad de catalizador, tiempo de reacción y la temperatura sobre los rendimientos del producto. Con la eficiencia del catalizador de base sólida  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la conversión de aceite de palma por transesterificación para producir ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) fue del 90%. En la condición óptima, cuando la relación de carga de  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue 0.331 (P/P), la relación molar de metanol/aceite fue 12:1 (mol/mol), la cantidad de catalizador  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue del 4% (P/P), la temperatura de reacción fue de 65 °C y el tiempo de reacción fue de 3 h, el rendimiento de FAME alcanzó su valor máximo de más de 90%. A través de los análisis XRD y TGA, presenciaron una nueva fase de  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  cuando el catalizador se calcinó a temperaturas de entre 750 y 850 °C. [65]

Tint, K. y col., en 2009 investigaron las propiedades químicas del aceite de *Jatropha*, determinaron que el valor de ácido graso libre del aceite de *Jatropha* era de 22.6%, 5.23% y 8.8% respectivamente. El porcentaje total, libre y combinado de glicerol del aceite de *Jatropha* crudo fue de 8.27%, 0.58% y 7.69% respectivamente. Observaron que el rendimiento de biodiésel del aceite de *Jatropha* a la concentración óptima de catalizador de hidróxido de sodio al 1%, la temperatura de reacción de 65 °C, el tiempo de reacción de una hora y la relación molar de metanol a aceite 6:1 fue del 92% a escala de laboratorio. También encontraron una concentración óptima de catalizador de hidróxido de potasio que fue del 1%, temperatura de reacción - temperatura ambiente, tiempo de reacción 5 horas y relación molar de etanol a aceite 8:1 y la conversión obtenida fue 90% a escala de laboratorio. Además, el biodiésel también lo produjeron a partir de una planta piloto en condición óptima del proceso de transesterificación como se indicó anteriormente. El rendimiento de biodiésel (éster metílico) y éster etílico fue del 92% y 90% en base al aceite de *Jatropha* refinado en la escala de la planta piloto. La capacidad de la planta piloto de biodiésel es de 30 gal / día. Descubrieron que las propiedades del biodiésel, a saber, el índice de cetano, el punto de inflamación, el punto de fluidez, la viscosidad cinemática, la gravedad específica, el color, la corrosión de la tira de cobre, el índice de acidez, el agua y los sedimentos y la destilación con una recuperación del 90%, se encontraban dentro de los límites de Sociedad Americana

para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés) para biodiésel y combustible diésel. El consumo de combustible del motor que utilizó biodiésel producido a partir del contenido de ácidos grasos libres (FFA por sus siglas en inglés) del 5.23% en aceite de *Jatropha* crudo fue mayor que el consumo de combustible del motor que utilizó biodiésel producido a partir del contenido de ácidos grasos libres del 1% en aceite de *Jatropha* crudo refinado. [66]

García, M. y col., en 2010 simularon un proceso continuo de producción de biodiésel utilizando el software Aspen HYSYS V7.0., siguiendo un proceso tradicional esquemático de transesterificación alcalina (esterificación, transesterificación y purificación), tuvieron en cuenta las concentraciones de las diferentes especies simulándolas en reactores CSTR, comparando los resultados de simulación de las propiedades normalizadas con las de literatura obteniendo datos muy cercanos, casi con nula diferencia, además realizaron la comparación de diferentes paquetes termodinámicos para el proceso, y encontraron que el modelo NRTL es el más confiable para la simulación de obtención de biodiésel. Pudieron predecir hasta 13 parámetros incluidos en la norma EN-14214: 2003 (Comité Europeo de Normalización) para calificación del biodiésel. [67]

Zhang, L. y col. (2010), obtuvieron biodiésel a partir de aceite de palma catalizada por KOH. Analizaron el biodiésel por cromatografía de gases acoplado a masas y determinaron la cinética de reacción mediante su conversión en diferentes tiempos. Lograron conversiones del 96.2% mol a biodiésel con una relación molar 9:1 aceite – alcohol y con 8.5% p/p de KOH. Reacción pseudo primer orden, energía de activación ( $E_a$ ) fue de  $79.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  y factor pre-exponencial de  $1.26 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ . Concluyeron que la concha de caracol es una fuente novedosa para la síntesis de catalizadores de base heterogénea en la producción de biodiésel. [68]

En 2011 Yee, K. F y col., informaron la conversión del aceite de *Jatropha curcas L.* en biodiésel catalizado por circonita sulfatada cargado en catalizador de alúmina utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM), específicamente para estudiar el efecto de interacción entre variables de proceso sobre el rendimiento de biodiésel. Las variables del proceso de transesterificación se estudiaron la temperatura de reacción, la duración de la reacción, la relación molar de metanol a aceite y catalizador cargando. Los resultados de ese estudio revelaron que tanto la interacción individual como la interacción entre variables afectan significativamente el rendimiento del biodiésel. Con esta información, se encontró

que 4 h de reacción a 150 °C, la relación molar de metanol a aceite de 9.88 mol/mol y 7.61% en peso para la carga del catalizador dio un biodiésel óptimo rendimiento del 90.32% en peso. Se caracterizaron las propiedades de combustible del biodiésel *Jatropha* y, de hecho, cumplió con especificación para biodiésel según ASTM D6751. [69]

En 2011 Cossio-Vargas y col., buscaron solucionar el problema de costos de separación de biodiésel, reactivos y subproductos de la reacción homogénea de transesterificación implementado una nueva configuración de producción apoyados por la simulación en Aspen Plus de AspenONE, logrando resultados que indican que las secuencias complejas de destilación reactiva pueden producir una mezcla de ésteres como producto de fondo que puede ser utilizado como biodiésel. La configuración trataba de una columna reactiva compleja de destilación y dos destilaciones acopladas térmicamente, se simularon las columnas considerando la reacción dentro de estas. Los resultados indican que las tres destilaciones reactivas, pueden producir una mezcla ternaria de ésteres (biodiésel) como fondos. Además de lograrse la reacción también se logró la separación completa, haciendo la producción de biodiésel más económica. [70]

Birla, A. y col., sintetizaron un catalizador de concha de caracol calcinada para la transesterificación de aceite de freír usado, para producir biodiésel en 2012. Su finalidad era optimizar el rendimiento y la conversión del producto variando la relación molar del metanol, cantidad de catalizador, temperatura de reacción y tiempo. La conversión se midió mediante resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H-RMN}$ ), logrando una transformación a metiles ésteres del 99.58% con un rendimiento del 87.28%. Asimismo, hicieron un análisis cinético determinando una energía de activación ( $E_a$ ) del 79 kJ/mol y un factor de frecuencia (A) de  $2.98 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ . [71]

Xiao, Y. y col., en 2013 emplearon el simulador Aspen Plus para la simulación de producción de biodiésel a por destilación reactiva catalítica de transesterificación, apoyados por parámetros de Antoine de biodiésel y los coeficientes de interacción binaria NRTL por regresión lineal de datos de Aspen Plus con datos de la literatura. A partir de los resultados de regresión lograron obtener las condiciones de equilibrio de temperatura y fase. Los resultados de rendimiento obtenidos en función de una relación 4:1 de metanol/aceite fue de 99.7 %, dando un potencial relevante para la industria. [72]

En 2013 Silva, C. y col., evaluaron la rentabilidad de producción de biodiésel a escala comercial, desde el cultivo de algas hasta la creación del biodiésel empleando como modelo

de cultivo simulado en Aspen Plus V7.3.1 prediciendo el área requerida de crecimiento de algas combinado con métodos prometedores de comercio, cosecha y extracción de aceite de alga *Nannochloropsis* salina, que se cultivan en agua salada. Emplearon un catalizador sólido y determinaron modelos cinéticos de velocidades de reacción de proceso glicerólisis/transesterificación, permitiendo su simulación y determinación de costos con Aspen Process Economic Analyzer (APEA) combinado con cotizaciones industriales y de literatura. Finalmente, realizaron un análisis de sensibilidad para examinar el impacto de varios parámetros de costeo sobre la viabilidad del proceso. Determinando que los cuellos de botella actuales para la producción a gran escala de biodiésel son las técnicas de cultivo y las operaciones de extracción. [73]

Cedron, J. y col. (2014), produjeron biodiésel a partir de residuos de aceites domésticos, usando metanol. Caracterizaron las propiedades fisicoquímicas del biodiésel y determinaron que la conversión a ésteres monoalquilados por <sup>1</sup>H-RMN fue del 98.82%. Complementadas por las propiedades fisicoquímicas del biodiésel, las cuales entraron en los rangos aceptados. [74]

Olutoye, M. A y col., en 2013, prepararon un catalizador de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificado con MgZnO (MgZnAlO) e investigaron la actividad catalítica para la transesterificación de diferentes aceites vegetales (aceite de palma refinado, aceite de palma de residuos de cocción, aceite de semilla de palma y aceite de coco) con metanol para producir biodiésel. El catalizador fue caracterizado mediante el uso de difracción de rayos X, espectros infrarrojos de transformada de Fourier, termogravimétricos y análisis térmico-diferenciales para determinar su versatilidad. Se examinaron los efectos de parámetros de reacción importantes tales como la relación molar de metanol a aceite, la dosificación de catalizador, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción sobre la conversión de aceite. Dentro del rango de variabilidad estudiada, las condiciones de transesterificación adecuadas (relación metanol/aceite 16:1, carga de catalizador 3.32% en peso, tiempo de reacción 6 h, temperatura 182 °C), obtuvieron una conversión de aceite de coco del 98% una sola etapa. Además, por los análisis determinaron que el catalizador se puede recuperar fácilmente y reutilizar por cinco ciclos sin desactivación significativa. [75]

Yong, W., en 2014 investigó las actividades catalíticas de los óxidos mixtos por transesterificación de aceite de palma empleando catalizadores de CaO-CeO<sub>2</sub>. Analizando los efectos del tiempo de reacción, la relación de metanol a aceite, la temperatura de reacción

y la cantidad de catalizadores para optimizar el rendimiento de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). La producción de biodiésel se optimizó mediante el uso de la metodología de superficie de respuesta (RSM) junto con el diseño central compuesto (CCD). El CaO-CeO<sub>2</sub> logró un rendimiento óptimo de biodiésel del 96.39 % en las siguientes condiciones de reacción: tiempo de reacción: 3.67 h, cantidad de catalizador: 4.03 %P, relación molar de metanol a aceite: 14.17. En términos de durabilidad, los óxidos mixtos de CaO-CeO<sub>2</sub> pueden reutilizarse 6 veces, sin pérdidas significativas de actividades catalíticas (rendimiento FAME > 70%). El relleno de poros y la lixiviación de calcio en el medio de reacción y los productos son los principales factores para la desactivación de los catalizadores. <sup>[76]</sup>

Okullo, A. y col., en 2017, simularon la producción de biodiésel en transesterificación continua catalizada con álcali con una capacidad de 8000 ton/año de biodiésel a partir de aceite de semilla de *Jatropha curcas*, el diseño y simulado lo efectuaron de HYSYS, utilizaron datos de laboratorio para su simulación logrando una producción de alta pureza de biodiésel del 99.65% y subproductos de glicerina con grado de pureza del 95.3%, demostrando la factibilidad para producir un biodiésel de alta calidad (JME) con una alta pureza superior a EN 14214 / ASTM D 6751 (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés). <sup>[77]</sup>

### 3. Metodología

Para comenzar con este apartado se presenta en la Figura 3.1 un diagrama metodológico resumido de las actividades realizadas para lograr el proyecto de diseño y simulación de planta productora de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha* con catalizadores heterogéneos, comenzando con la síntesis del catalizador, transesterificación de aceite de *Jatropha* y caracterización de materiales, los pasos mencionados conforman la parte experimental, mientras que el diseño, simulación y análisis de sensibilidad abarcó la parte computacional.

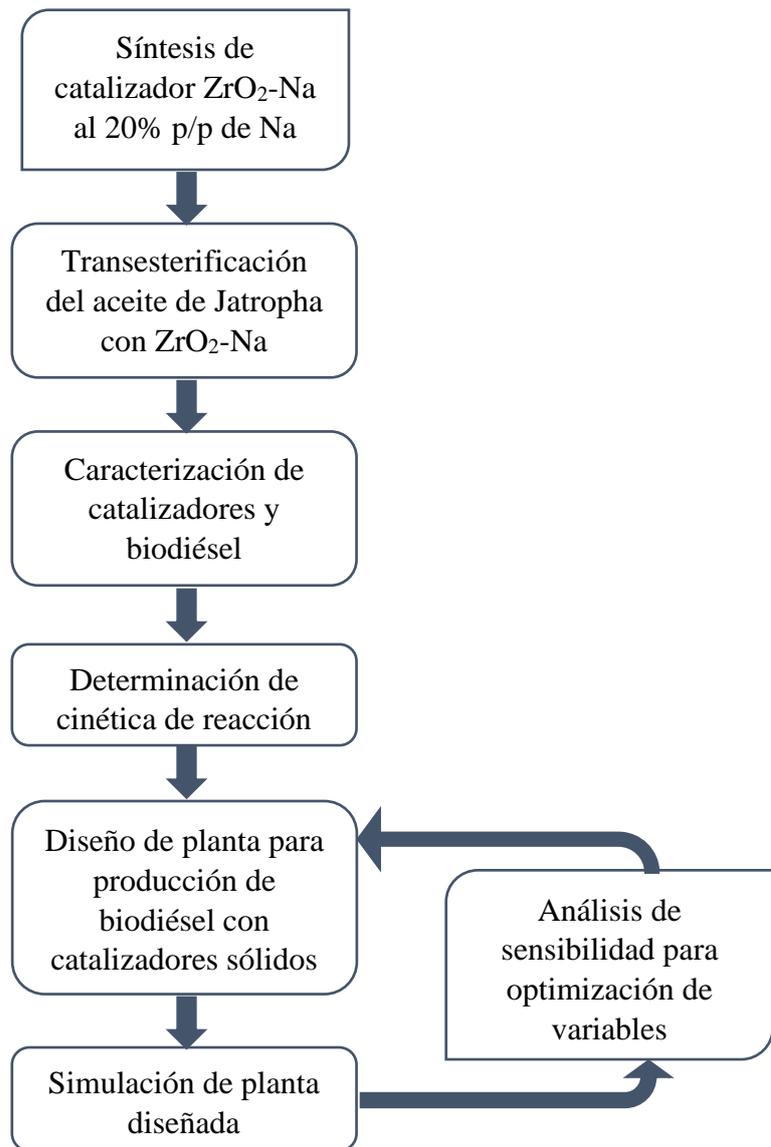


Figura 3.1. Diagrama metodológico.

### 3.1. Síntesis de catalizador

Como se mencionó en el capítulo 1.8 el método sol-gel es eficiente para lograr la creación de sólidos catalíticos con propiedades texturales específicas. Para este proyecto se usaron los precursores y se siguieron los pasos empleados por Briones M. 2019 para la creación del catalizador. En la Figura 3.2 se muestran el diagrama para la síntesis del catalizador de  $ZrO_2-Na$ .<sup>[55,78]</sup>

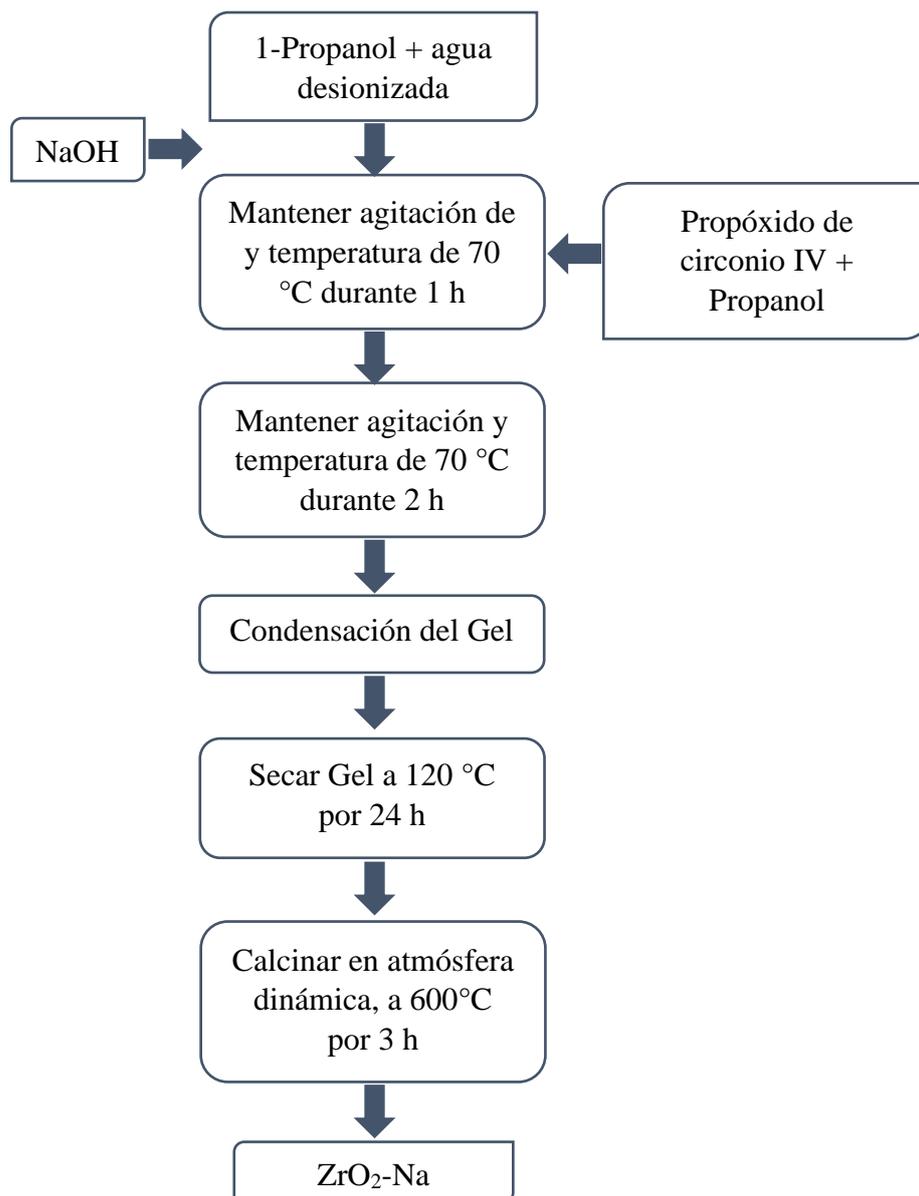


Figura 3.2. Diagrama de síntesis de catalizador de  $ZrO_2-Na$ .

Los reactivos usados en la síntesis son los siguientes:

- 1-Propanol,  $C_3H_8O$  – marca Aldrich al 99.7%
- Agua desionizada
- Hidróxido de sodio,  $NaOH$ , - marca Merck al 99%
- Propóxido de circonio IV,  $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$  - marca Aldrich 70% en peso en solución de 1-Propanol.

El alcohol se divide en cuartas partes, una cuarta es homogeneizada en el agua desionizada e hidróxido de sodio, mientras que el resto se homogeneiza con el propóxido de circonio IV dentro de una unidad aislada de oxígeno, para después de cumplir una hora de calentamiento el agua y alcohol se inicia la adición por goteo lento de la solución de alcohol – propóxido. Terminada la adición de la solución se prosigue con el calentamiento a 70 °C y agitación constante hasta lograr gelificación completa, duración 2 horas. Logrando la gelificación se deja en reposo por 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente 24 horas en una estufa a 120 °C. Finalizado el calentamiento se calcina el material a 600 °C en un horno con temperatura programable, marca Thermolyne modelo 21100, bajo las condiciones de atmósfera de aire de grado extra seco, con flujo de 40 mL/min, velocidad de calentamiento de 3 °C/min, rampas a 100 °C y 300 °C durante 1 hora y 600 °C durante 3 horas. Las relaciones molares utilizadas en la síntesis fueron alcohol/alcóxido de 12 y agua /alcóxido de 8.

### **3.2. Reacción de transesterificación con aceite de *Jatropha***

Para lograr la reacción de transesterificación se inicia por la eliminación del agua en el aceite, para esto se calienta a 100 °C durante una hora. El reactor tipo *Batch* se mantiene enchaquetado con fibra de vidrio y aluminio. Después de cumplir la hora, se acopla el equipo refrigerante en una de las boquillas, y se disminuye la cantidad de calor aplicado para llevar el sistema hasta la temperatura de reacción. En el momento que el aceite llega a la temperatura de reacción, mediante un embudo de separación se le añade el catalizador y el metanol por una de las boquillas restantes, manteniendo la temperatura de reacción y la agitación de 800 rpm durante 5 horas. El proceso se muestra en la Figura 3.3.

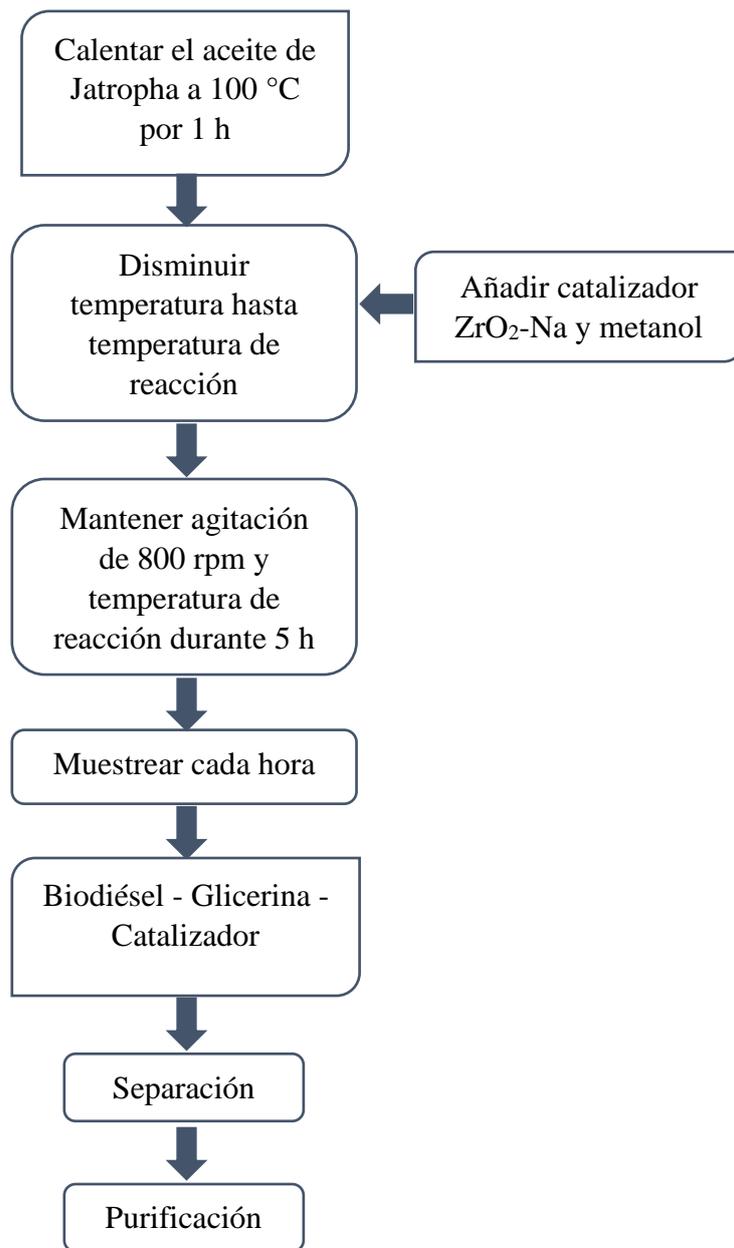


Figura 3.3. Diagrama de proceso de reacción de transesterificación.

Por cada reacción se agrega metanol en relación mol de 12:1 al aceite, y se añade 5 % peso de catalizador de igual manera con relación al aceite.

Tras la reacción de transesterificación se lleva a cabo la separación de los productos, una fase polar compuesta fundamentalmente por glicerina, una fase apolar compuesta en su mayoría por biodiésel y una fase sólida compuesta del catalizador.

### 3.3. Determinación de cinética de reacción

En el capítulo 3.2 se mencionaban temperaturas de reacción para la transesterificación del aceite de *Jatropha*, las cuales se muestran en la Tabla 3.1, estas fueron seleccionadas para obtener la cinética de reacción a partir de diferentes muestreos en intervalos de una hora, hasta cumplir las cinco muestras por temperatura. Las muestras fueron analizadas por resonancia magnética nuclear de protón, para así obtener las áreas necesarias para la determinación de conversión a diferentes tiempos y temperaturas, apoyados de los métodos mencionados en el capítulo 1.9.1. para la determinación de la cinética de reacción y la ecuación de Arrhenius mencionada en el capítulo 1.9.2.

Tabla 3.1. Correlación de temperaturas y muestras.

Temperatura de reacción (°C)	Muestras (hora)
45	5 (1,2,3,4,5)
50	5 (1,2,3,4,5)
55	5 (1,2,3,4,5)
60	5 (1,2,3,4,5)
65	5 (1,2,3,4,5)

Las muestras tomadas eran de 15 mL cada hora, manteniendo la temperatura y agitación en el reactor. La nomenclatura empleada era la siguiente, letra inicial identificable del contenido, seguida de la temperatura (45, 50, 55, 60, 65), y por último un número que indica al tiempo muestreado (01,02,03,04,05).

Ejemplo:

B4501

(B, biodiésel; 45, temperatura de reacción; 01, muestreado después de una hora de reacción).

El método para determinar la conversión a metiles ésteres por resonancia magnética nuclear de protón tiene como principio la comparativa de área de los productos mencionados, es un método que lleva tiempo siendo estudiado, ejemplo de autores son Birla, A. y col. (2012), y

Knothe, G. y col. (2003). La ecuación 3.1, sirve para la determinación de conversión en función de las áreas de metiles ésteres. <sup>[71,79]</sup>

$$C = 100 \times \frac{2A_{ME}}{3A_{\alpha-CH_2}} \quad \dots 3.1$$

$A_{ME}$ : Es el valor de área integrado para la banda del metil ester por protón a 3.5 ppm

$A_{\alpha-CH_2}$ : Es el valor de integración del metileno por protón a 2.3

Apoyado de los resultados de Briones M. y col. 2019 se ajusta la ecuación para determinar la conversión a diferentes temperaturas dado que ha temperatura de 65 °C y dos horas de reacción se conoce la concentración  $C_{65-2}$ . Por lo tanto: <sup>[79]</sup>

$$C_{t-i} = C_{65-2} \times \frac{A_{ME,T-i}}{A_{ME.65-2}} \quad \dots 3.2$$

$A_{ME,T-i}$ : Es el valor de área integrado para la banda del metil ester por protón a 3.5 ppm a una temperatura  $T$  y tiempo  $i$ .

$C_{t-i}$ : Es la concentración una temperatura  $T$  y tiempo  $i$ .

La ecuación 3.2 relaciona la conversión obtenida por Briones M. y el área respectiva bajo las condiciones de reacción de sus estudios, logrando así obtener los cambios de concentración en función del área asociada a diferentes temperaturas y tiempos.

### 3.4. Técnicas de caracterización

En la tabla 3.2. se muestra un resumen de las técnicas que se emplearon en el proyecto para conocer algunas cualidades del catalizador como también del biodiésel. Tanto el análisis de TGA como de espectroscopia infrarroja fueron aplicadas al catalizador y al biodiésel.

Tabla 3.2. Técnicas de caracterización.

Técnica	Catalizador	Biodiésel	Función
Análisis termogravimétrico (TGA)	x	x	Predecir estabilidad de material.
Espectroscopia infrarroja	x	x	Identificar grupos funcionales
Resonancia magnética nuclear de protón ( <sup>1</sup> H-RMN)		x	Determinar estructura de compuestos orgánicos

### 3.4.1. Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico se registra la pérdida de peso de una muestra en la medida en que se incrementa la temperatura, hasta temperaturas de 1500°C, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósferas de reacción; obteniéndose por esta vía las curvas denominadas TG o termogramas y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG, en sus siglas en inglés). Su función es la de evaluar la estabilidad térmica de una muestra al tener la cualidad de identificar el cambio de masa de en función de su temperatura, más en específico la deshidratación, descomposición y/o cambios de fase del material debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. En la Figura 3.4. se muestra la micro balanza para el equipo thermal analysis SDT Q600, capaz de realizar el análisis de TGA-DTG. [80]

En el caso del catalizador y el biodiésel, ambos fueron analizados en un equipo TA Instruments thermal analysis SDT Q600. Para el catalizador las condiciones fueron; rampa de 10 °C/min iniciando a 30°C y terminando a 700°C, por otra parte, las condiciones para el biodiésel fueron; rampa de 10 °C/min iniciando a 30°C y terminando a 500°C.



Figura 3.4. Micro balanza de thermal analysis SDT Q600.

### 3.4.2. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. Hay una segunda forma de espectroscopia vibracional (Raman) que se sustenta en un fundamento físico diferente y proporciona información similar y complementaria al IR.

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR (espectro infrarrojo) por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR):  $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , IR medio:  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ; IR lejano:  $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como  $\text{O}_2$  y  $\text{Br}_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, se analiza cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, con esto se obtiene la información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Para el análisis de IR se crean pastillas de la muestra con KBr.

1. Secar las muestras de catalizador a  $105^\circ\text{C}$  durante 5 horas.
2. Pesar entre 1 y 2 mg de catalizador (muestra).
3. Pesar 200 mg de KBr.
4. Agregar a un mortero de ágata los 200 mg de KBr y la muestra.
5. Pulverizar y mezclar la muestra-KBr hasta homogeneizar.
6. Colocar correctamente el polvo homogéneo en una matriz cilíndrica de acero inoxidable.
7. Comprimir con la prensa hidráulica haciendo vacío de 3 a 4 min, con presión entre 1 400 y 1 762 kg/cm.
8. Pastilla creada.
9. Analizar en equipo FTIR.

El análisis será de transmitancia en un espectrómetro marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100, con valores de espectro de onda entre  $4000$  y  $450 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.3. Resonancia magnética nuclear de protón

La resonancia magnética nuclear por protón es una técnica rápida, y no destructiva, requiere una preparación de muestra mínima. Es apta para el análisis de matrices sólidas, semisólidas y líquidas, permitiendo analizar muestras como el aceite y biodiésel, asimismo recabando información molecular de forma cuantitativa. Además, presenta un gran potencial para el estudio estructural orgánico. En los últimos años, la aplicación de esta técnica de alto rendimiento está permitiendo alcanzar nuevos y ambiciosos objetivos de análisis. <sup>[81]</sup>

El principio de la resonancia magnética nuclear es el comportamiento de los estados del spin del núcleo del protón, la diferencia de energía entre los dos estados de un espín  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la fuerza del campo magnético aplicado comúnmente denominado  $H_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. Las señales de  $^1\text{H}$ -RMN son específicas para cada molécula orgánica, haciéndola una técnica especial para distinguir la composición en muestras donde se desconocen los compuestos.

En la Figura 3.5 se presenta un esquema de los principales componentes en un equipo de resonancia magnética nuclear, en él se muestra un imán, el cual produce un campo magnético controlado por un transmisor capaz de emitir la frecuencia específica, para la resonancia magnética nuclear de protón la frecuencia de campo magnético incidente es 400 MHz, también se idéntica un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra y un ordenador capaz de registrar y mostrar el espectro RMN.

Para el proyecto realizado se empleó el equipo RMN Ascend 400 de Consola Bruker Avance III HD con una intensidad de campo magnético de 400 MHz para el experimento de  $^1\text{H}$  (protón). Para cada análisis se empleó 15 mg de muestra diluida en 0.5 mL de cloroformo deuterado (cloroformo-d o  $\text{CDCl}_3$ ) marca Aldrich con 1% en volumen de tetrametilsilano (TMS).

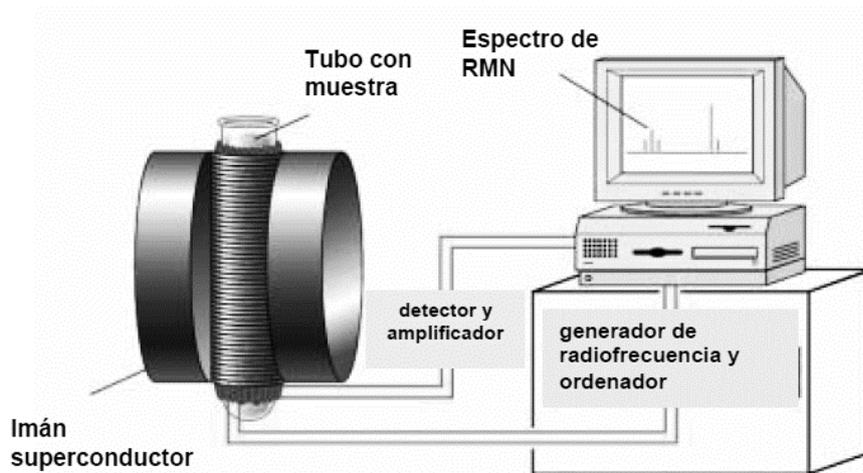


Figura 3.5. Esquema de componentes de un equipo de resonancia magnética nuclear. [82]

### 3.5. Simulación en Aspen Plus

El proceso de simulación comprende la selección de los componentes y el modelo termodinámico adecuado, la especificación de las reacciones y finalmente la determinación de la capacidad de la planta y las condiciones de operación de los equipos involucrados.

En la Figura 3.6, se presenta de manera resumida los pasos para la creación y simulación de procesos químicos en Aspen Plus. Para lograr la simulación comparativa de producción de biodiésel a nivel industrial se planteó como referente lo propuesto por Rosa, L. en 2015, quien empleó como base de cálculo un valor de 11000 kg/h de aceite como materia prima. [83]

Para la selección de componentes es necesario primero conocer los compuestos que se encuentran tanto en el aceite como en el biodiésel, esto se resolvió a partir de los datos de cromatografía obtenidos por Briones M. y col. (2019), por otra parte, definir los parámetros de equipos está en función de los datos cinéticos debido a la introducción de un reactor batch en el diagrama de proceso, pero tales valores se obtienen mediante lo explicado en los capítulos 1.9 y 3.3.

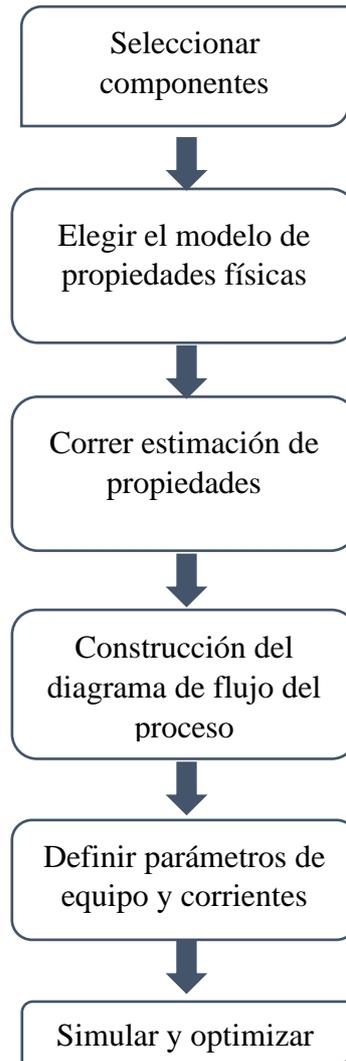


Figura 3.6. Diagrama del proceso para la simulación en Aspen Plus.

### 3.5.1. Selección de componentes

En Aspen Plus es necesario ingresar los componentes de trabajo (reacción, auxiliares e inertes), logrando una composición de lo más real, el ambiente se muestra en la Figura 3.7. El añadir componentes consta de ingresar el nombre del compuesto en inglés en *component ID*, o de una manera más avanzada abriendo la pestaña de *find compounds* mostrada en la Figura 3.8, en donde uno puede ingresar el nombre del compuesto o su número CAS en la barra en blanco denominada *contains*.

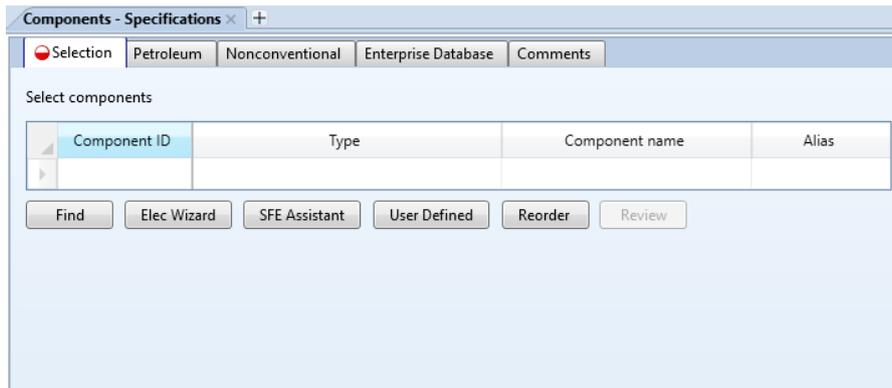


Figura 3.7. Ambiente de selección de componentes en Aspen Plus.

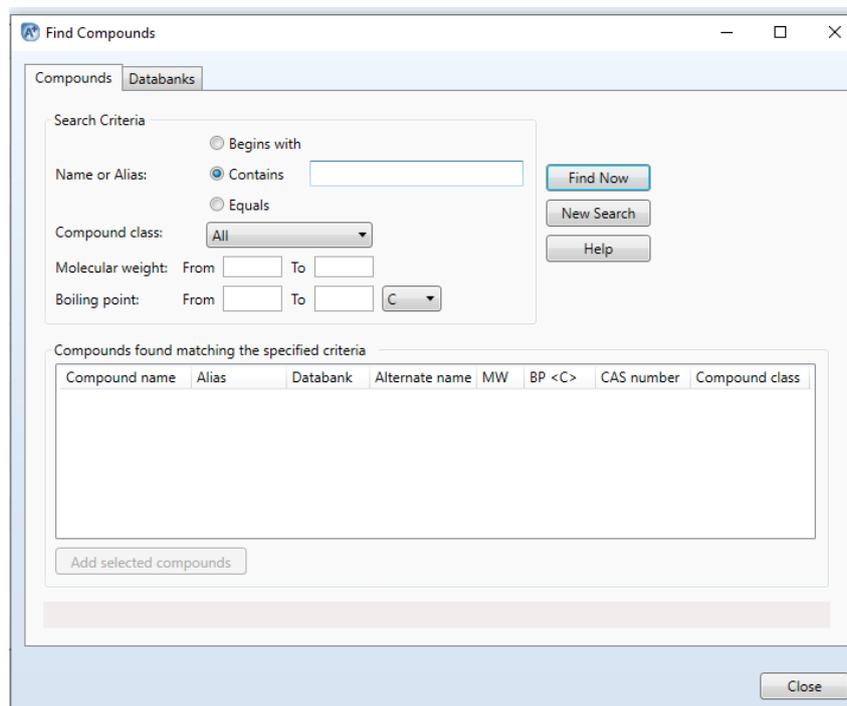


Figura 3.8. Pestaña de búsqueda avanzada de componentes en Aspen Plus.

### 3.5.2. Selección de modelo para propiedades físicas

Los paquetes de propiedades físicas son conjuntos de datos, modelos y ecuaciones capaces de describir toda clase de información de los compuestos seleccionados. Como se ha mencionado son de suma importancia para la validez de los resultados de simulación. En Aspen Plus se encuentran una gran variedad de métodos, y son fácilmente encontrados por nombre o mediante la herramienta de filtrado como se muestra en la Figura 3.9.

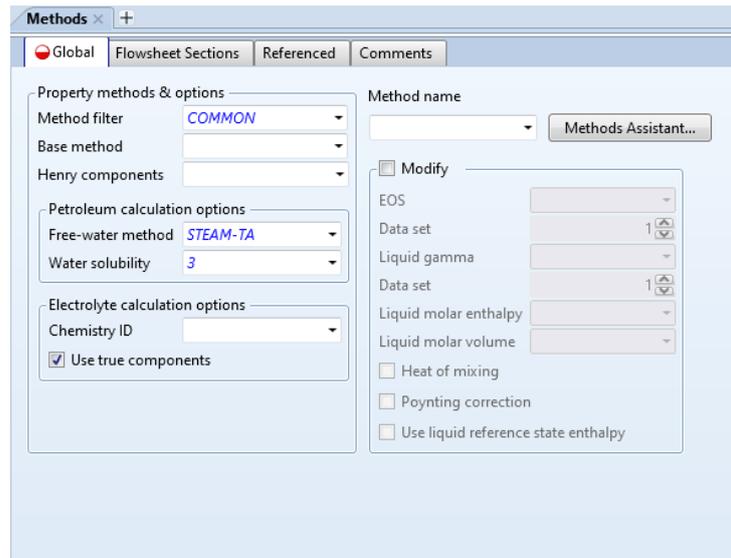


Figura 3.9. Ambiente de métodos para estimación de propiedades en Aspen Plus.

### 3.5.3. Ambiente de simulación

Esta sección es la esencial para lograr el diseño de la planta para la producción de biodiésel. Se parte por la creación del diagrama de flujo apoyado por la sección de *Model Palette*, observable en la Figura 3.10, donde se encuentra los modelos de operaciones unitarias de Aspen Plus, además es importante destacar que el mismo panel cuenta con tres variaciones de corrientes como materia, calor y trabajo, dando la factibilidad de manejar las corrientes de calor para ser aprovechadas por otras etapas diferentes a la generadora de calor y así optimizar el proceso.

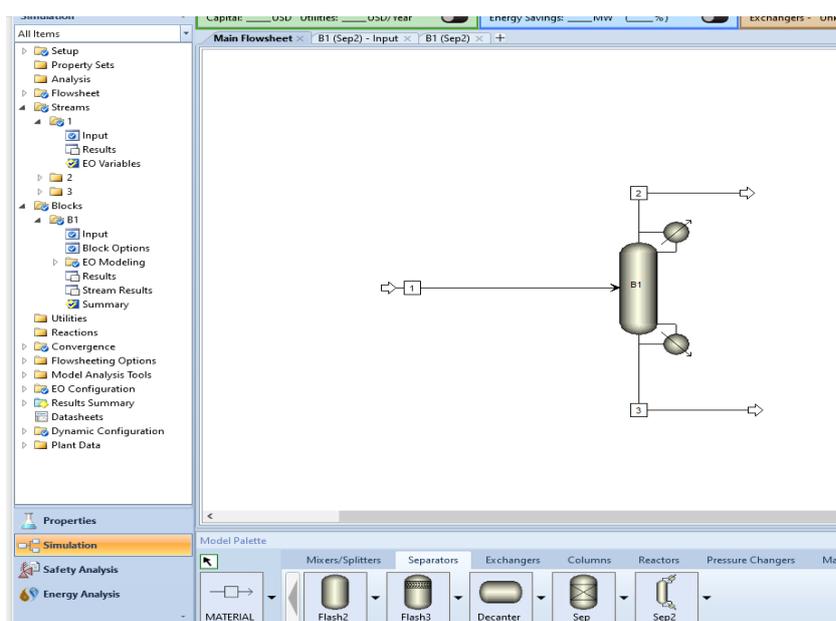


Figura 3.10. Ambiente de simulación en Aspen Plus.

### **3.6. Diseños bases**

Apoyado de diferentes trabajos de diseños de planta para la producción de biodiésel, pero por catálisis homogénea, se prevé establecer bases de diseño como alternativas de producción, pero por catalizadores sólidos. Destacando la presencia de glicerina después de la transesterificación y del catalizador, se toma en cuenta varias alternativas, primero la separación del catalizador, la cual se piensa lograr mediante un separador ciclón, por otra parte para la presencia de glicerina existen diversas alternativas, Laborde, M y col. en 2017 compararon entre una torre de lavado y un decantador para la eliminación de glicerina del biodiésel, llegando a la conclusión de una mayor efectividad empleando el decantador.

Los resultados de cromatografía por Briones M. y col 2019, muestran la presencia de una cantidad considerable de ácidos grasos libres, por lo tanto, para lograr el mayor aprovechamiento de los compuestos en el aceite, se estará optando por agregar un reactor de esterificación, para así aumentar la cantidad de metiles ésteres finales en la corriente.

Para la última fase, en la cual persistirá la presencia de metanol en el biodiésel, se empleará una columna de destilación, esperando lograr la mayor separación del metanol y así poder recircularlo a la corriente de entrada para posteriores reacciones de transesterificación, logrando aprovechar la mayor cantidad de corrientes de materia. <sup>[84]</sup>

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Espectroscopia infrarroja

Para confirmar la presencia de ciertos grupos funcionales en el biodiésel y enlaces de ciertas especies en el catalizador de dióxido de circonio sódica se presenta los resultados de espectroscopia infrarroja.

En la Figura 4.1, se muestra el espectro IR del catalizador  $ZrO_2-Na$ , en el cual se observa una señal ubicada en  $810\text{ cm}^{-1}$  corresponde a estiramientos Zr-O indicando la formación del óxido de circonio y otra banda ubicada entre  $460$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  asociada al enlace Na-O.<sup>[85]</sup>

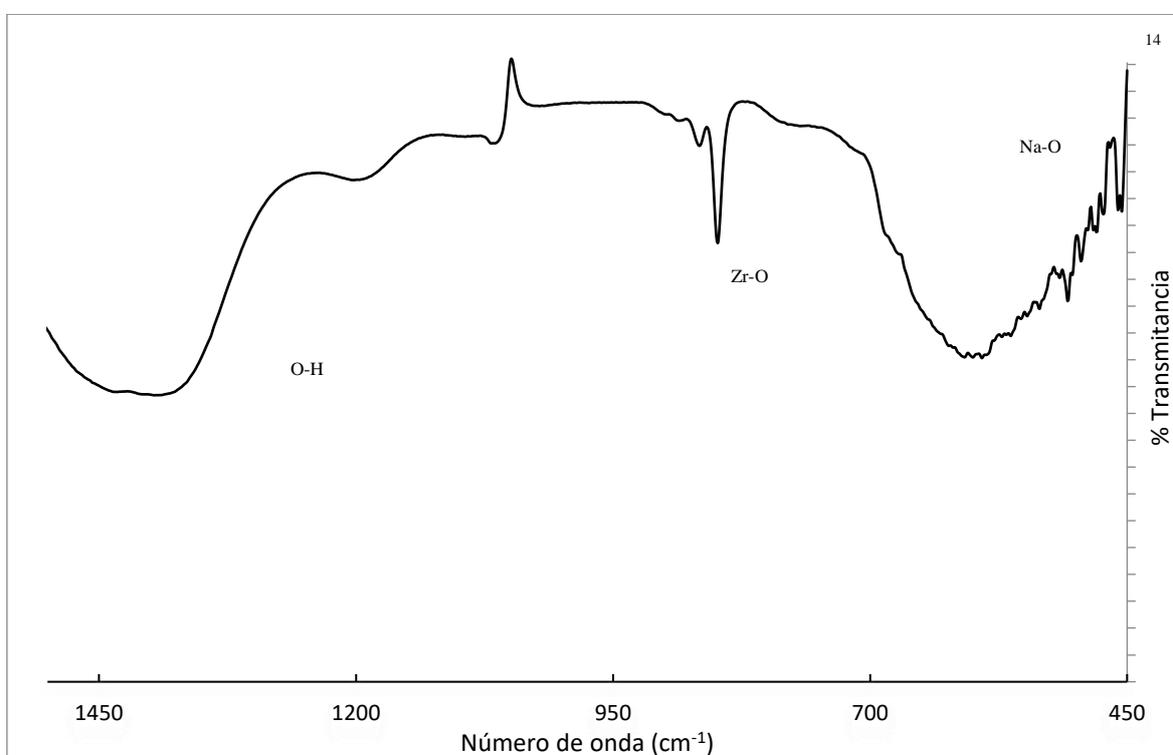


Figura 4.1. Espectro infrarrojo de catalizador  $ZrO_2-Na$ .

Los espectros IR mostrados en la Figuras 4.2 representan el biodiésel obtenido a diferentes temperaturas, pero al mismo tiempo de reacción la cual es de dos horas, estos espectros presentan bandas principales en:  $1720\text{ cm}^{-1}$  referidas al estiramiento del éster carbonilo, señales en la región de  $750$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  representan moléculas saturadas de larga cadena. Las bandas en  $1000\text{ cm}^{-1}$  son referidos a la deformación axial de la conexión C-O del éster, mientras que las bandas alrededor de  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1418\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas a la flexión

de metilenos activos  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ . La banda de  $2850\text{ cm}^{-1}$  es asociado a la presencia de metilos de cadena hidrocarbonada. [86]

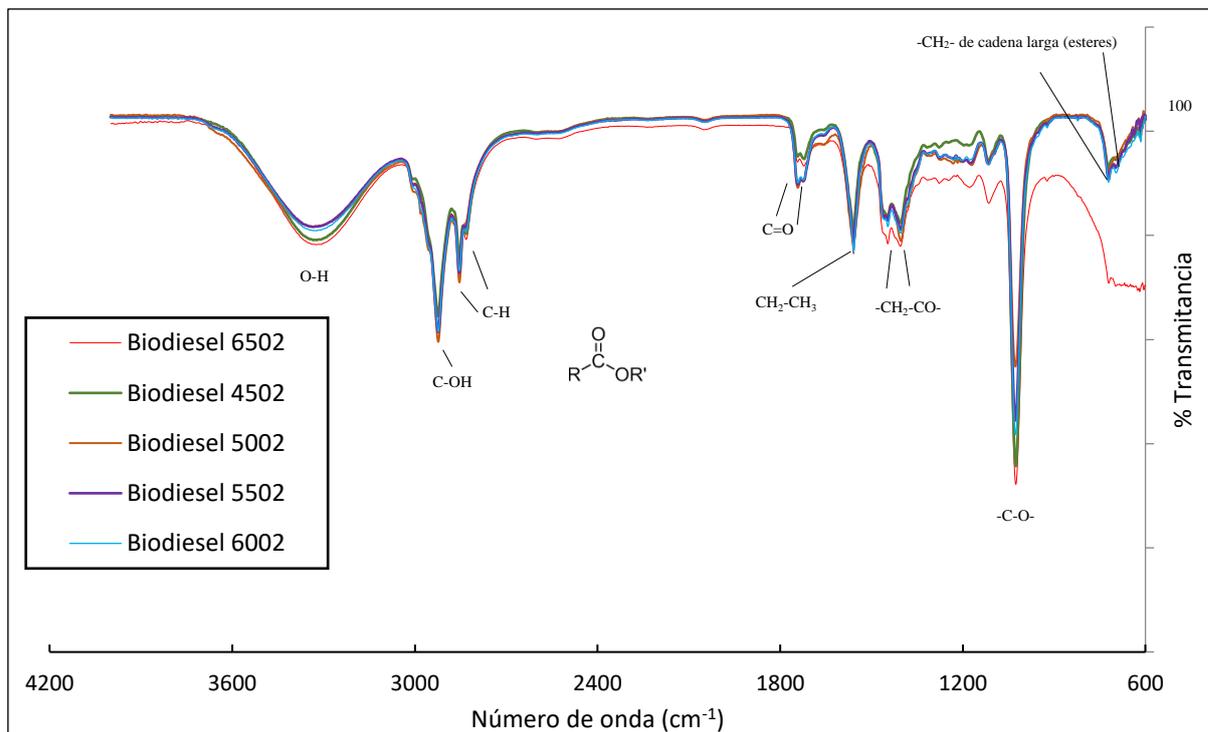


Figura 4.2. Espectros infrarrojos de biodiésel a diferentes temperaturas.

## 4.2. Análisis termogravimétrico TGA

### 4.2.1. Análisis termogravimétrico del catalizador $\text{ZrO}_2\text{-Na}$

El análisis de TGA en el catalizador es fundamental para identificar su estabilidad y cambios de fases posibles en él. En la Figura 4.3 aparece el termograma del catalizado  $\text{ZrO}_2\text{-Na}$ , se perciben pérdidas de peso continua hasta  $130^\circ\text{C}$  debido a la volatilización de residuos de precursores orgánicos y del agua fisisorbida en el circonio, a  $381^\circ\text{C}$  se alcanza la descomposición de grupos hidroxilo y se alcanza la fase metaestable tetragonal del circonio a  $493^\circ\text{C}$  observable por DTG, debido a que la especie Na impregnada en  $\text{ZrO}_2$ , favorece la estabilización de la fase tetragonal en el  $\text{ZrO}_2$ . [87]

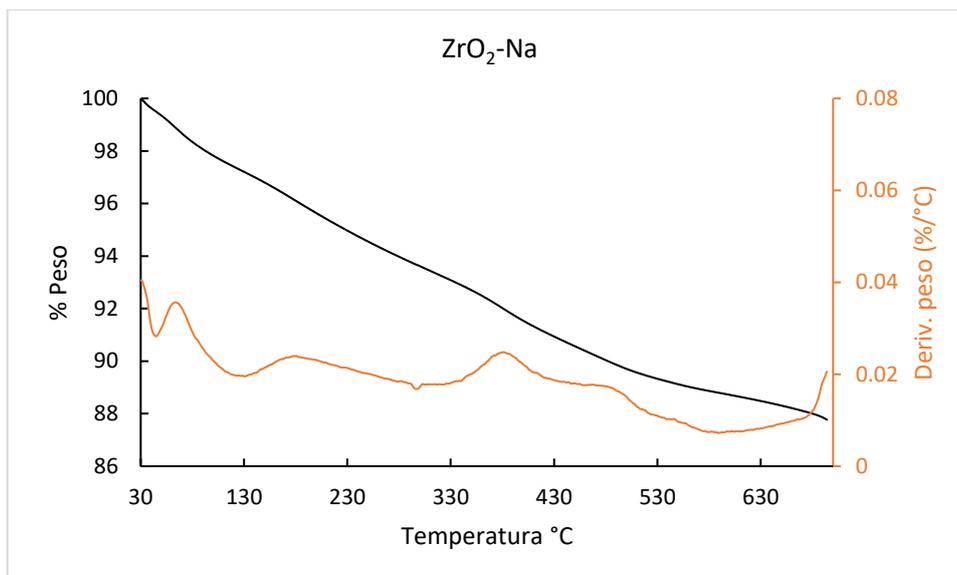


Figura 4.3. TGA-DTG de catalizador  $ZrO_2-Na$ .

#### 4.2.2. Análisis termogravimétrico de biodiésel obtenido a diferentes temperaturas

Para comprender más el comportamiento del biodiésel obtenido por el catalizador de  $ZrO_2-Na$  a dos horas de reacción y diferentes temperaturas, se exponen los termogramas en las siguientes figuras.

En la Figura 4.4. se presenta el biodiésel obtenido a  $45^\circ C$ , el cual muestra una pérdida de peso significativo entre  $75$  y  $111^\circ C$  debido a la evaporación de compuestos de ésteres de ácidos grasos, lo cual representa un aproximado de  $10\%$  del total en masa, por otra parte, por DTG se observan picos significativos entre  $345$  y  $360^\circ C$  atribuido a los no reaccionados triglicéridos, los cuales se evaporan a tales temperaturas. Lo mismo sucede para el biodiésel obtenido a temperatura de  $60^\circ C$  expuesto en la Figura 4.7, se observa mismo comportamiento de pérdida de peso significativo a temperaturas aproximadas de  $73^\circ C$  a  $113^\circ C$  por la evaporación de ésteres de ácidos grasos pero diferente porcentaje ( $\approx 17\%$ ), también cuenta con picos asociados a la degradación de triglicéridos en  $330$  y  $382^\circ C$ .<sup>[88, 89]</sup>

Tanto el biodiésel a  $50$  y  $55^\circ C$  de las Figuras 4.5 y 4.6 respectivamente, exhiben mayor pérdida de peso en el intervalo de  $70$  y  $111^\circ C$  lo que se les asocia una mayor cantidad de ésteres metílicos en especial para el biodiésel de  $55^\circ C$  el cual no presenta picos máximos en DTG de triglicéridos. Por otra parte, el biodiésel a  $65^\circ C$  muestra una muy baja pérdida de

peso en el intervalo mencionado y mayor cantidad de máximos de DTG en temperaturas superiores a 300°C lo que representa mayor cantidad de triglicéridos no convertidos.<sup>[89]</sup>

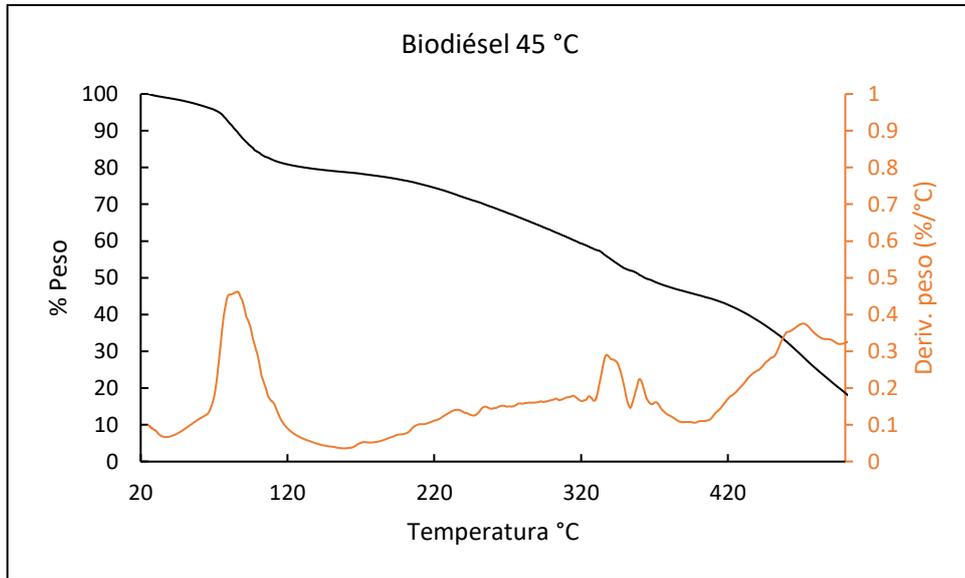


Figura 4.4. Termograma de biodiésel obtenido a 45 °C y dos horas de reacción.

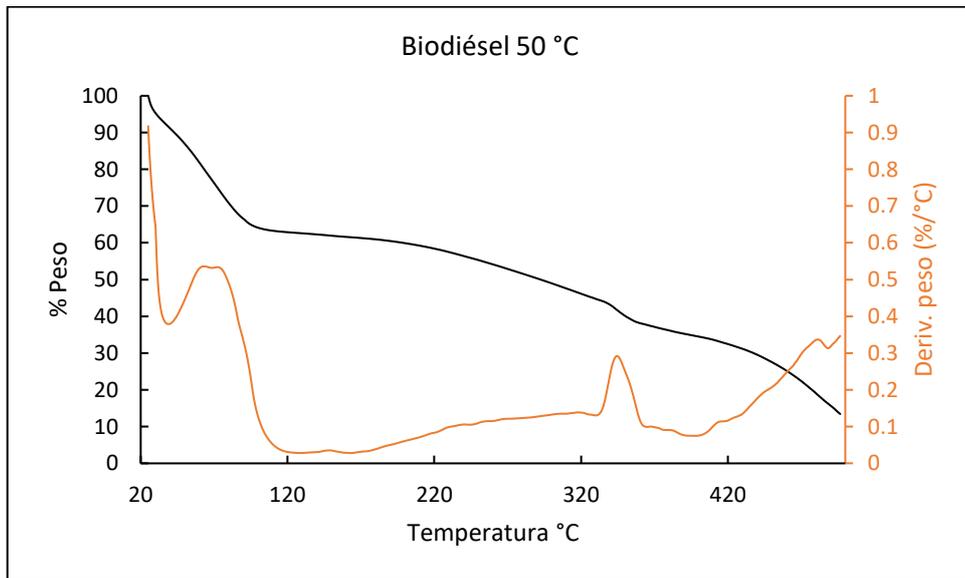


Figura 4.5. Termograma de biodiésel obtenido a 50 °C y dos horas de reacción.

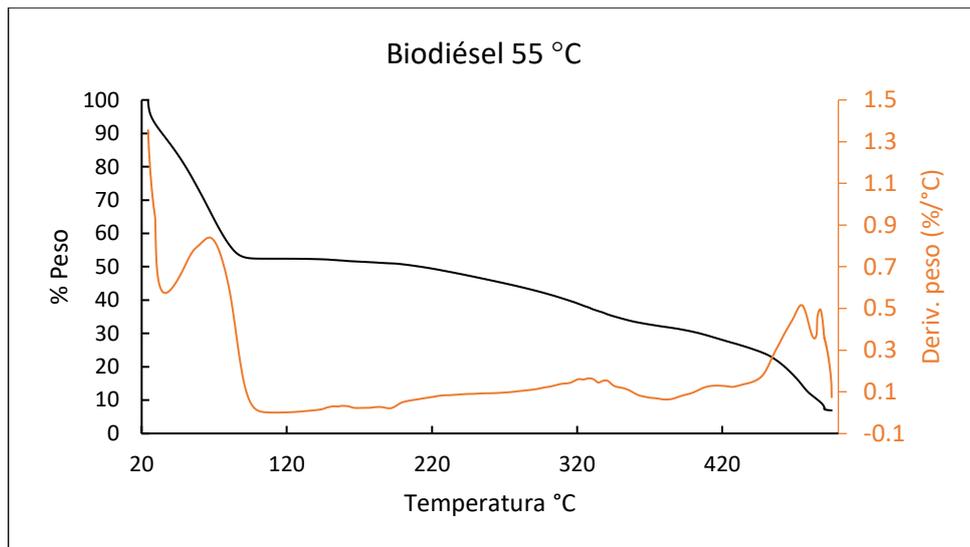


Figura 4.6. Termograma de biodiésel obtenido a 55 °C y dos horas de reacción.

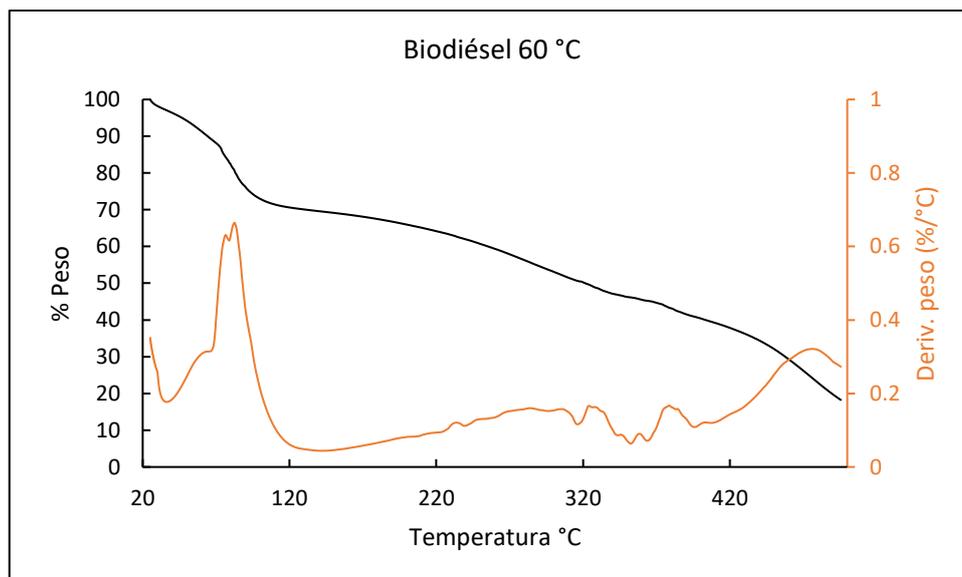


Figura 4.7. Termograma de biodiésel obtenido a 60 °C y dos horas de reacción.

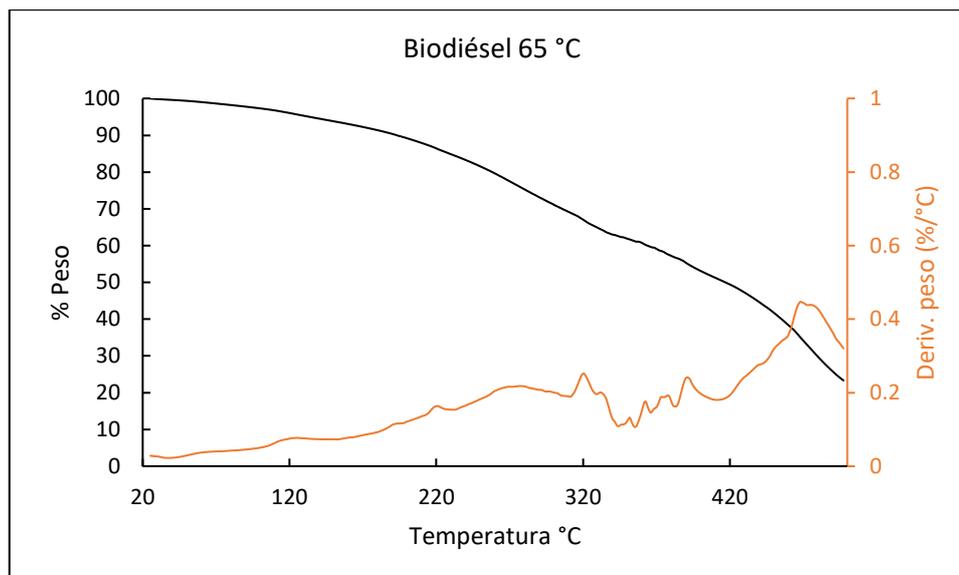


Figura 4.8. Termograma de biodiésel obtenido a 65 °C y dos horas de reacción.

### 4.3. Resultados de $^1\text{H}$ -RMN

Como se mencionó en el capítulo 3.4.3, el análisis por  $^1\text{H}$ -RMN complementará los resultados previos tanto de una forma cualitativa como cuantitativa respecto a los ésteres metílicos.

Todos los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN presentados a continuación en las Figuras No. 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, y 4.13, muestran ciertos desplazamientos muy similares asociados a los siguientes grupos funcionales, para 0.89 ppm es el metil de cadena inicial (A), de 1.2 - 1.4 ppm es el desplazamiento para los metilenos  $-\text{CH}_2-$  (B), cercano a 1.9 - 2 ppm se presenta el desplazamiento de los hidrógenos adyacentes a los alquenos  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$  (C), para desplazamientos de 2.2 ppm se asocia el hidrógeno próximo al grupo carbonilo  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$  (E), la señal entre 3.4 - 3.5 ppm es el desplazamiento del metil ligado al grupo carbonilo  $-\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$  (F) y en 5.3 ppm aparece la señal para el protón ligado al carbono adyacente al alqueno ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) (D). Los desplazamientos mencionados dan forma al éster metílico de ácido oleico, pero asimismo las variaciones de desplazamientos y distintas intensidades de señales dan lugar a la variedad de metil esterés, como también la presencia de otros componentes en el biodiésel, como puede ser el aceite no reaccionante el cual presenta desplazamientos entre 4 y 4.4 ppm, pero cabe mencionar que la señal del desplazamiento del metil ligado al carbonilo es representativa de la existencia de ésteres metílicos.<sup>[90-92]</sup>

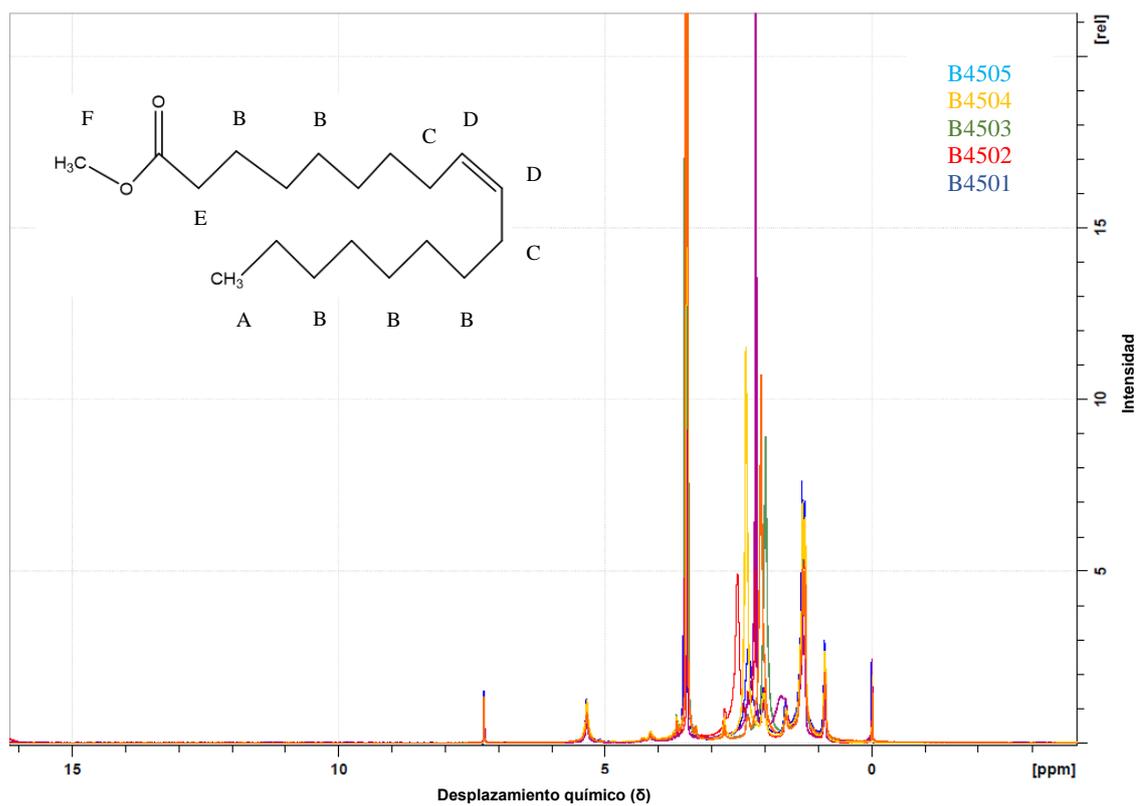


Figura 4.9. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de biodiésel a 45 °C a diferentes tiempos.

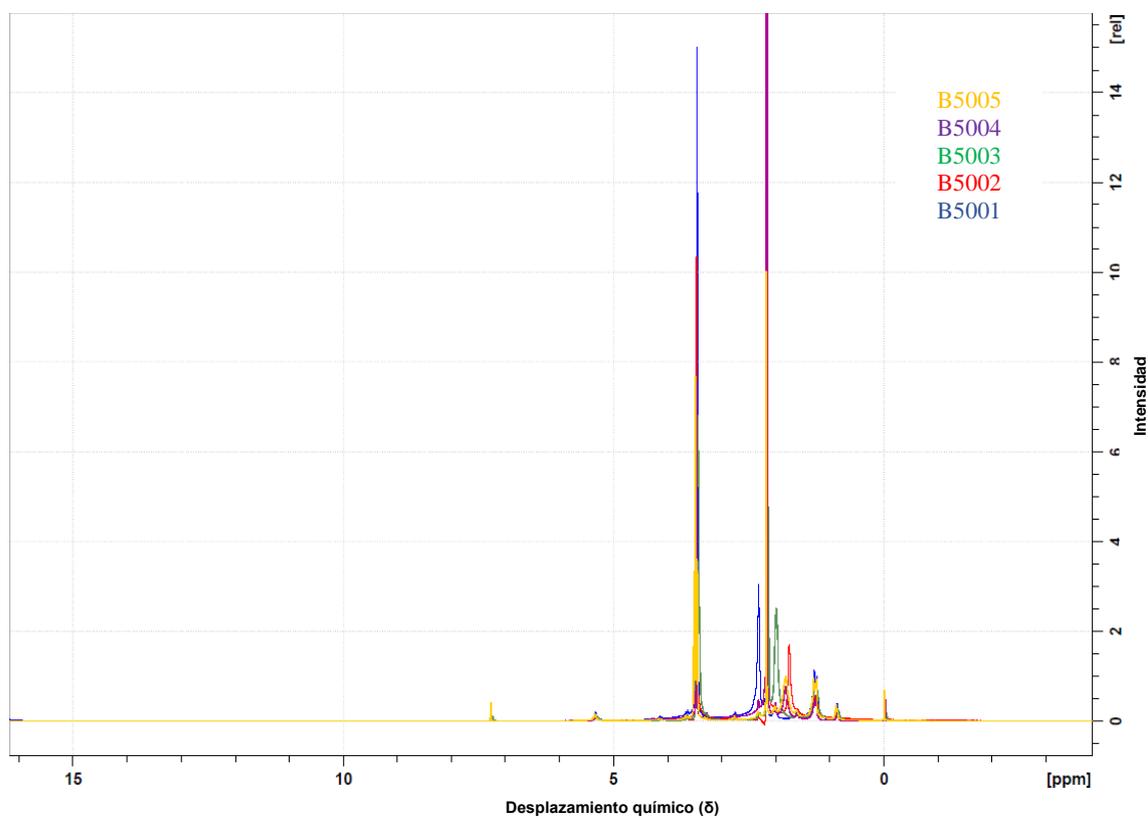


Figura 4.10. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de biodiésel a 50 °C a diferentes tiempos.

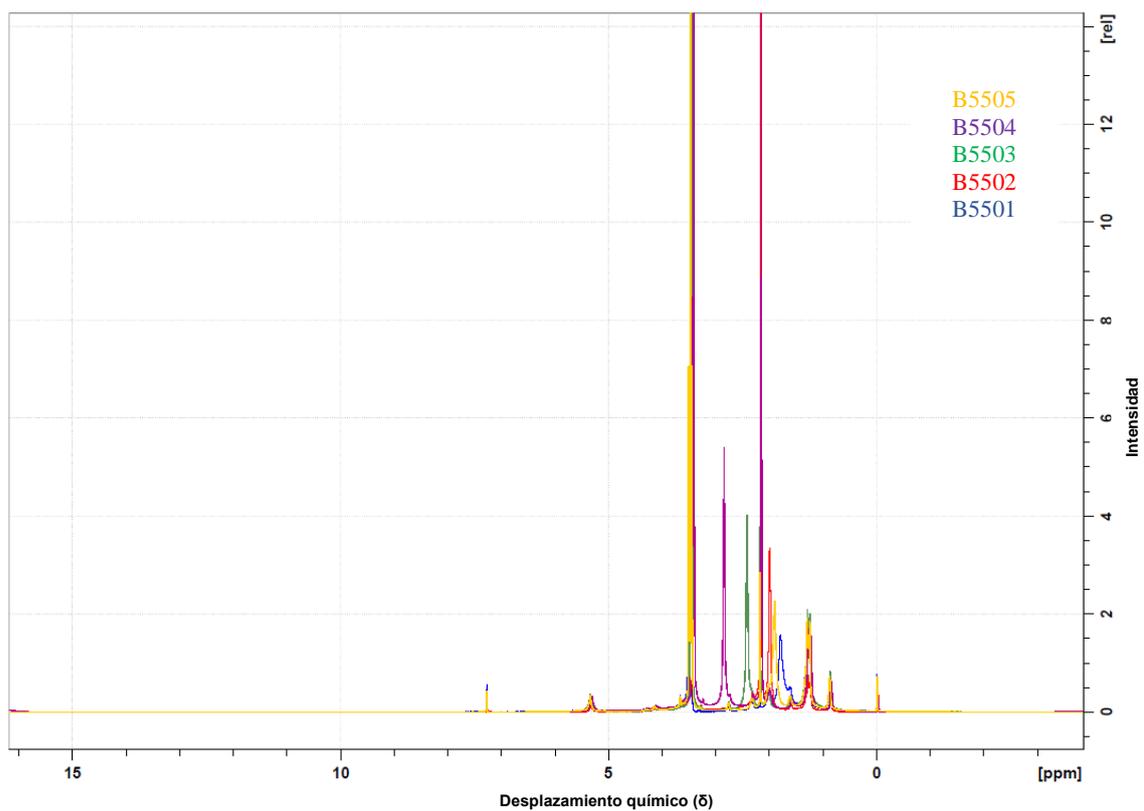


Figura 4.11. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de biodiésel a 55 °C a diferentes tiempos.

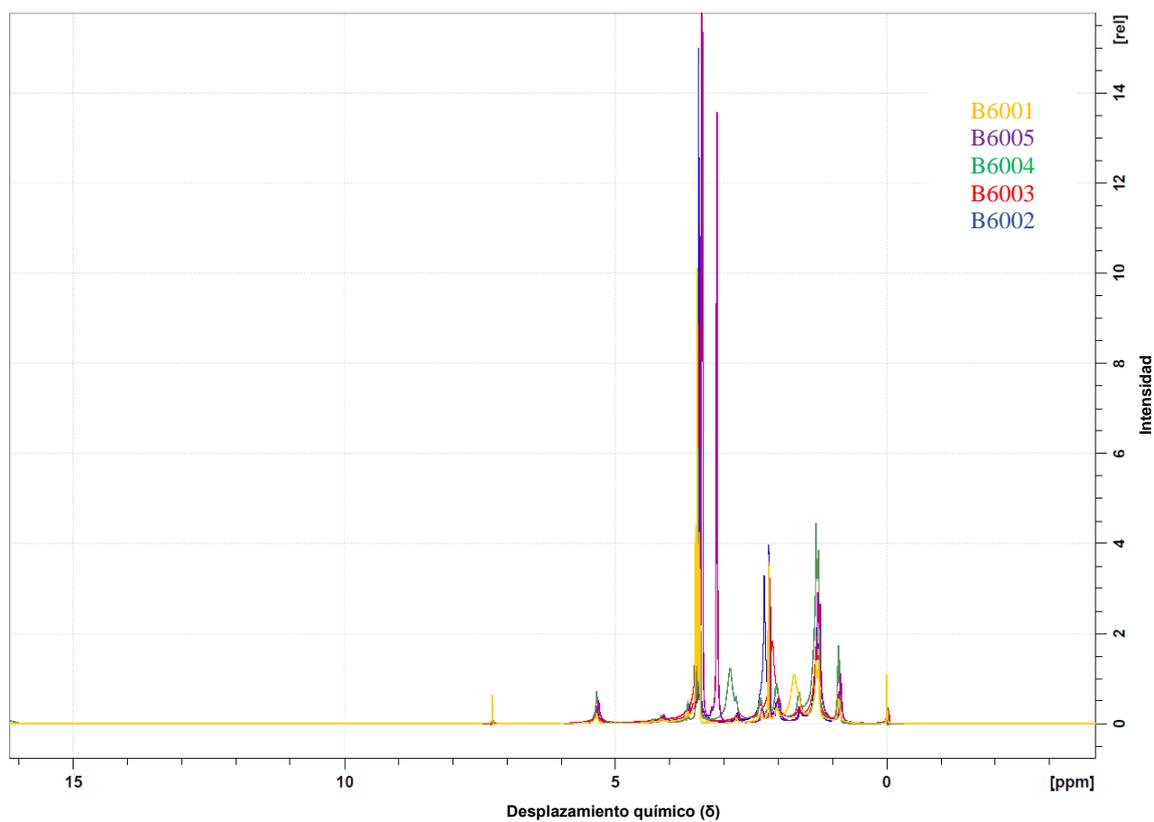


Figura 4.12. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de biodiésel a 60 °C a diferentes tiempos.

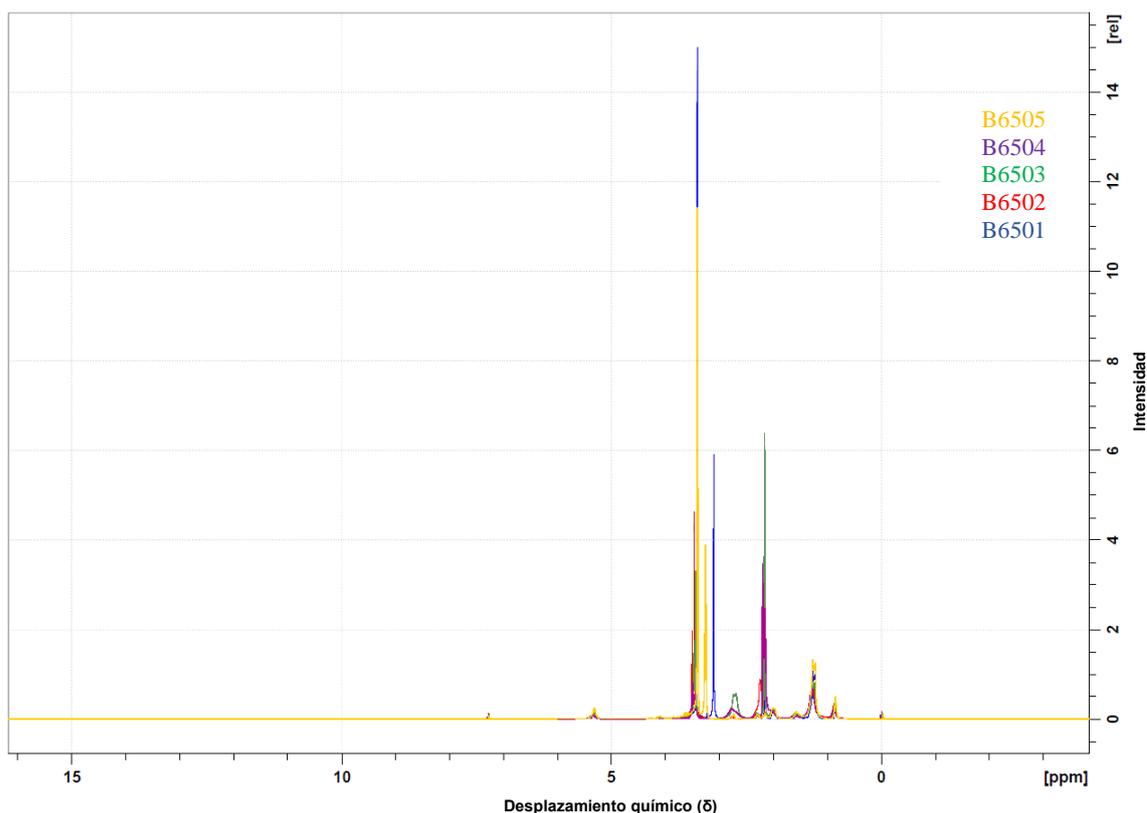


Figura 4.13. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de biodiésel a 65 °C a diferentes tiempos.

Se logró determinar la variación de concentración de ésteres metílicos a partir de integrar la banda referida al metil ligado al grupo carbonilo en 3.4 ppm, y empleando la ecuación presentada en el capítulo 3.3.

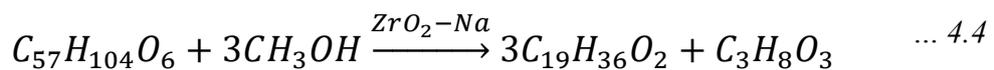
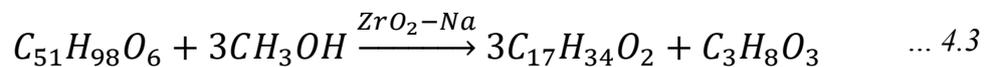
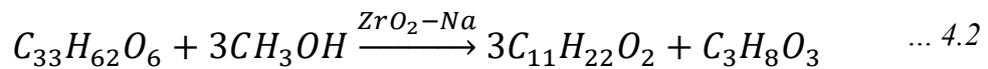
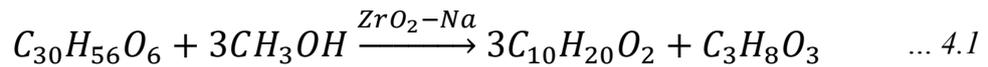
#### 4.4. Cinética de transesterificación de aceite de *Jatropha Curcas*

En función de los resultados obtenidos de Briones M. y complementados con los resultados de resonancia magnética nuclear de protón presentados en el capítulo anterior, se llegaron a la conclusión de las siguientes reacciones presentes en la transesterificación del aceite de *Jatropha* con el catalizador de  $\text{ZrO}_2\text{-Na}$ .

Reacciones propuestas:

1. Transesterificación de Tripelargonina (126-53-4) a glicerol y metil éster de ácido nonanoico o también conocido como metil éster de ácido pelargónico, ecuación 4.1.
2. Transesterificación de Tricaprina (621-71-6) a glicerol y metil éster de ácido decanoico o también conocido como metil éster de ácido cáprico, ecuación 4.2.

3. Transesterificación de Tripalmitina (555-44-2) a glicerol y metil éster de ácido hexadecanoico o también conocido como metil éster de ácido palmítico, ecuación 4.3.
4. Transesterificación de Trioleína (122-32-7) a glicerol y metil éster de ácido octadecenoico o también conocido como metil éster de ácido oleico, ecuación 4.4.



Las reacciones representan un mecanismo global debido al uso de la ecuación Arrhenius, la cual se emplea de manera global y será usada en el simulador Aspen Plus, a continuación, se mostrarán los resultados cinéticos de cada reacción propuesta.

#### 4.4.1. Determinación de orden y coeficiente de velocidad de reacción

Empleando el método integral mencionado en el capítulo 3.3, se determinó tanto el coeficiente de velocidad de reacción como el orden para los mecanismos mencionados. En la Figura 4.14 se muestran gráficas de logaritmo natural de la concentración en función del tiempo, atribuido al orden de reacción uno para transesterificación de los diferentes triglicéridos a la temperatura de 65 °C. Asimismo en la tabla 4.1 se encuentra el resumen de los coeficientes de velocidad de reacción con sus respectivos coeficientes de determinación a diferentes temperaturas para orden uno.

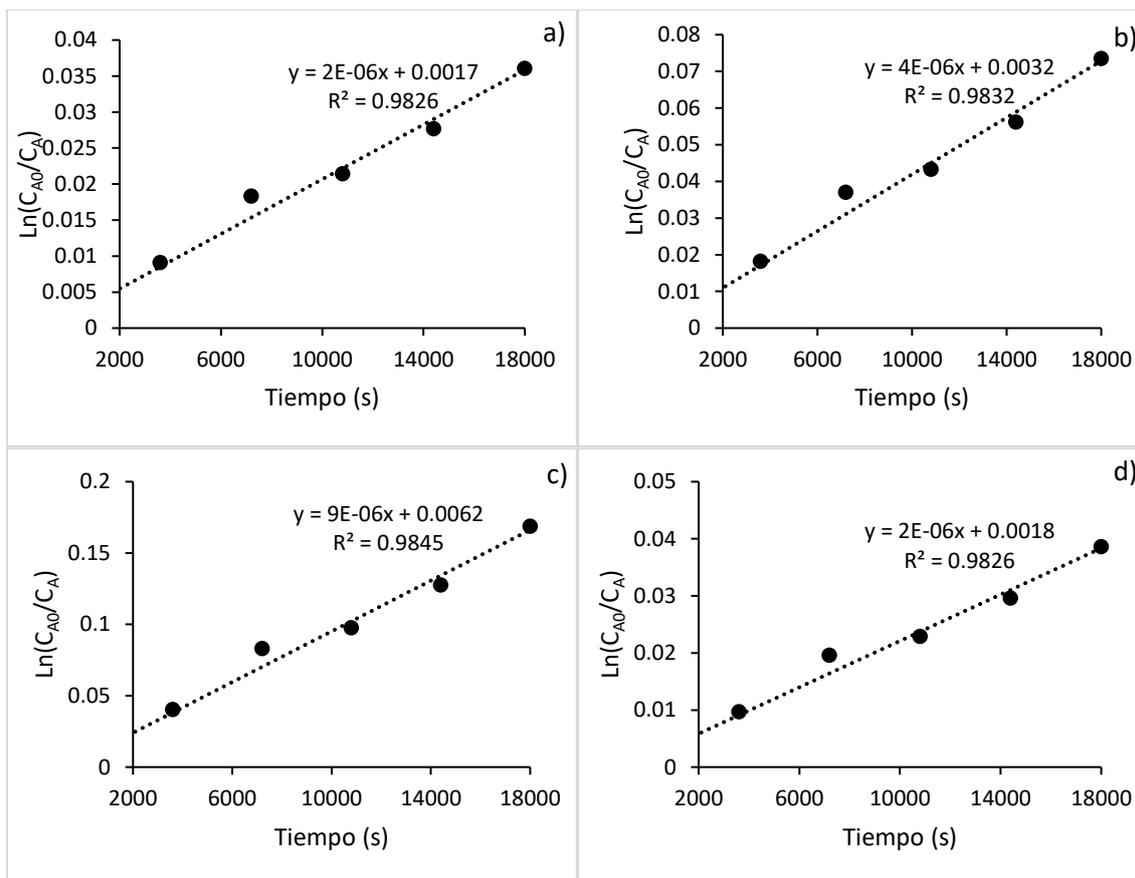


Figura 4.14. Gráficas de cinética de orden uno para; a) Tripelargonina, b) Tricaprina, c) Trioleína, y d) Tripalmitina.

La elección de orden uno es visible debido a los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) cercanos a uno, se observan altas linealizaciones de todas las reacciones en función a la temperatura. La temperatura de 55 °C es la óptima para la conversión a ésteres metílicos dado su alto coeficiente de velocidad en comparación a las otras temperaturas.

Tabla 4.1. Coeficientes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas para orden uno.

T °C	Tripelargonina		Tricaprina		Trioleína		Tripalmitina	
	$k \cdot 10^{-6} s^{-1}$	$R^2$						
45	2.1181	0.9545	4.323	0.9563	9.972	0.9607	2.266	0.9547
50	2.6511	0.9623	5.435	0.9643	12.269	0.9693	2.837	0.9624
55	3.6799	0.8995	7.6427	0.8925	18.5419	0.8716	3.6417	0.8990
60	2.3414	0.9537	4.786	0.9555	11.09	0.9599	2.5054	0.9538
65	1.8988	0.9825	3.689	0.9832	8.888	0.9845	2.0314	0.9826

Para completar los resultados cinéticos, en la Figura 4.15 se presenta el rendimiento del biodiésel a diferentes temperaturas, lo cual significa la sumatoria de porcentajes de ésteres metílicos en una muestra. Los resultados son complementarios entre sí, se observa mayor rendimiento a 55 °C en un tiempo de 5 horas.

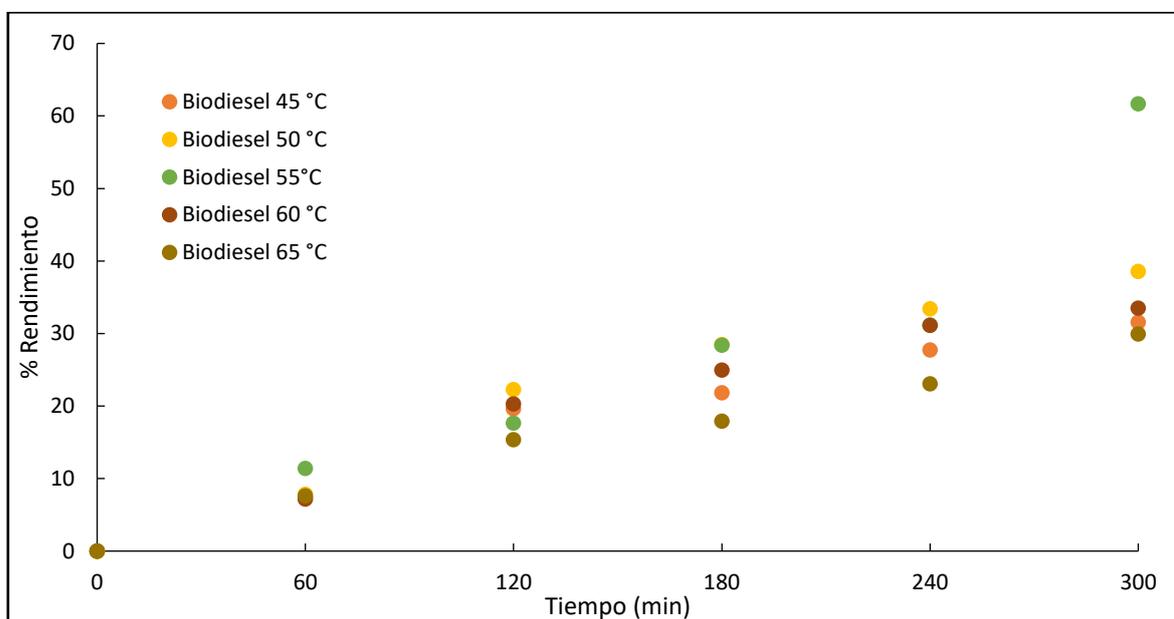


Figura 4.15. Rendimiento del biodiésel a diferentes temperaturas.

#### 4.4.2. Determinación de ecuación de Arrhenius

Los datos presentados en la tabla 4.1 funcionarán para determinar las variables presentes en la ecuación de Arrhenius. En la Figura 4.16 se compara las gráficas de Arrhenius para la transesterificación de Tripelargonina tomando en cuenta los datos a 65 °C (a) y sin tomarlos en cuenta (b), debido a la evaporación de alcohol en la reacción a 65 °C teniendo efecto directo con la transformación de productos alejándolo de la tendencia lineal Arrhenius esperada, cabe mencionar que es el mismo comportamiento para las otras reacciones de triglicéridos.

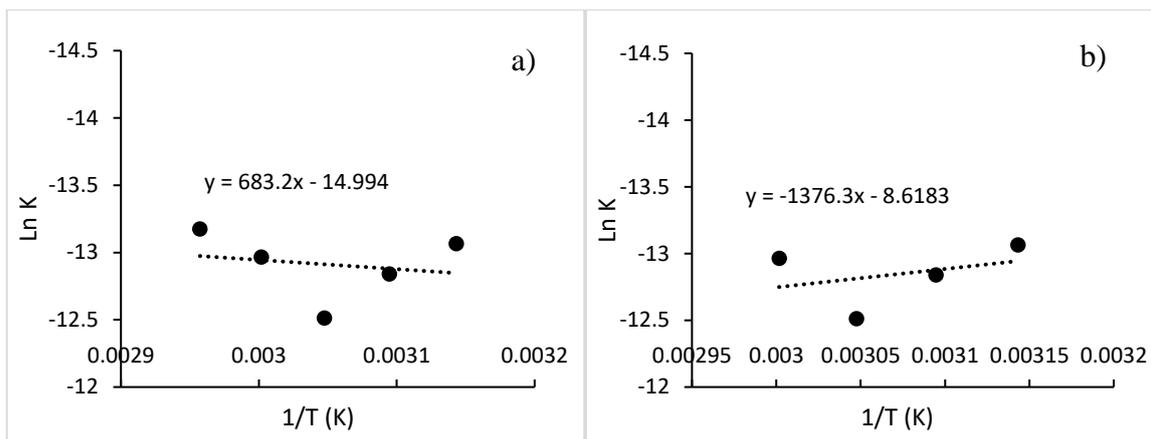


Figura 4.16. Graficas de linealización de ecuación de Arrhenius para la transesterificación de Tripelargonina.

De manera similar Birla y col. en 2011 a partir de sus resultados determinaron que a temperaturas aproximadas o mayores a la ebullición del metanol (65 °C), la interacción con el medio reactante disminuye a tal a la proporción de disminuir la conversión de transesterificación.<sup>[71]</sup>

La alta inducción de energía cinética a las moléculas debido a la temperatura adecuada entre 45 - 55 °C, genera interacción de reactivos al seno del catalizador, como se muestra en la Figura 4.17 (a), pero a temperaturas mayores o igual a 60 °C la alta inducción de energía cinética molecular genera cambios de fase generando la evaporación de ciertas moléculas del alcohol, Figura 4.17 (b).

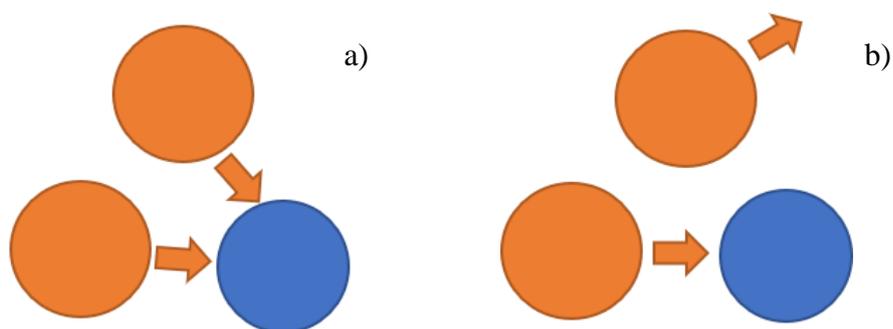


Figura 4.17. Comportamiento del alcohol por la temperatura.

En la Tabla 4.2. se presentan los resultados de las variables de la ecuación de Arrhenius aplicando las ecuaciones mostradas en el capítulo 1.9.2 para los triglicéridos faltantes.

Tabla 4.2. Valores de energía de activación y factor pre-exponencial.

Transesterificación de:	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ s <sup>-1</sup>	$A$ h <sup>-1</sup>
Tripelargonina	11.4428116	0.000180765	0.65075421
Tricaprina	11.7677693	0.000418442	1.50638944
Trioleína	12.6992231	0.001384772	4.98517893
Tripalmitina	11.4640554	0.000195005	0.70201925

#### 4.4.3. Diseño de planta productora de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha* con catalizadores heterogéneos

Los resultados previamente mostrados sirvieron para modelar las corrientes y parámetros de equipos (como el reactor) para el diseño y simulación de la planta productora de biodiésel. El proceso constó de la combinación de diseño – simulación, partiendo de la selección de modelo termodinámico, para esta ocasión de empleo el modelo SR-POLAR, dada su capacidad de modelar las propiedades físicas de compuestos de biodiésel y aceite. <sup>[93, 94]</sup>

A partir del satisfactorio modelado se procedió a definir las corrientes de aceite y alcohol. Como se muestra en la Figura 4.18, el sistema consta de un mezclador a la entrada para unir las corrientes de alcohol, aceite y catalizador que entran al reactor de transesterificación bajo las condiciones de 55 °C y 1 atm de presión. Terminada la reacción se enfría la corriente de salida para la separación del catalizador por un decantador centrífugo y posterior a ello la separación de la glicerina por un decantador, se observa una columna a la salida del decantador (*DESGLY*) debido a que una parte del metanol en exceso es separada junto a la glicerina, forzando una separación por destilación. En la Figura 4.19 se observa la gráfica resultante del análisis de sensibilidad para determinación de números de platos óptimos para la columna de destilación (*DESGLY*) en función del metanol separado.

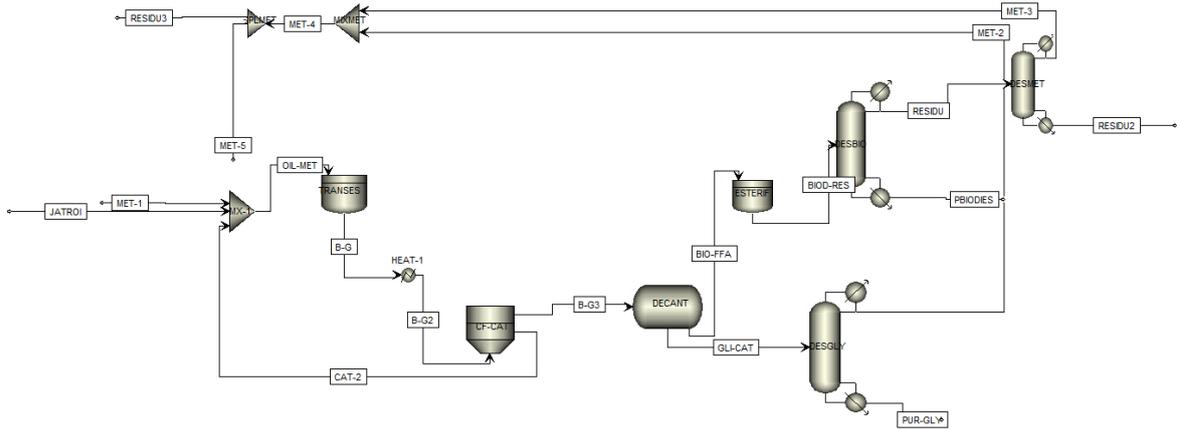


Figura 4.18. Flowsheet de la planta productora de biodiésel.

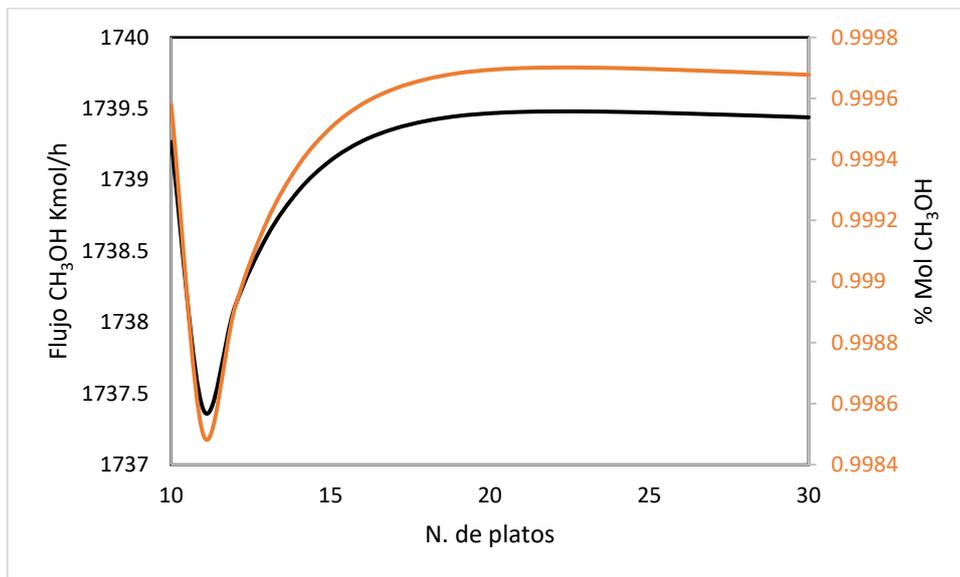


Figura 4.19. Valores óptimos de numero de platos de columna DESGLY.

La corriente BIO-FFA está compuesta del biodiésel en mayoría y un porcentaje de ácidos grasos libres, aprovechando de ciertas investigaciones de esterificación de ácidos grasos, se optó por implementar un reactor de esterificación a partir de los datos de Sendzikiene, E y col. 2004, con la finalidad de convertir los ácidos grasos libres en ésteres metílicos aumentando la pureza del biodiésel empleando el metanol en exceso. <sup>[95]</sup> Al finalizar la esterificación lo siguiente es la mayor posible separación de biodiésel de las impurezas del aceite y del metanol, para ello nuevamente se optó por una columna de destilación denominada *DES BIO*, en la Figura 4.20 y 4.21 se presentan las gráficas de optimización por análisis de sensibilidad para la columna, en la cual se prioriza la separación del metanol

debido a su afinidad con las impurezas, al lograr gran separación del metanol se logra una buena separación de las impurezas del biodiésel.

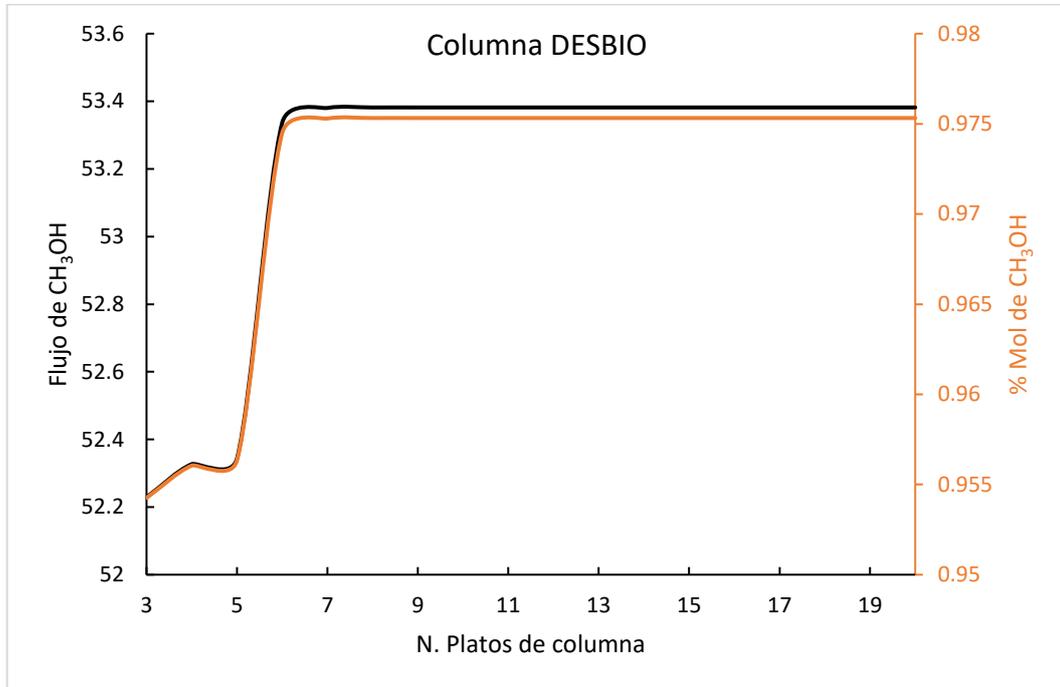


Figura 4.20. Gráfico de análisis de sensibilidad en función de los números de platos para la columna de destilación *DESBIO*.

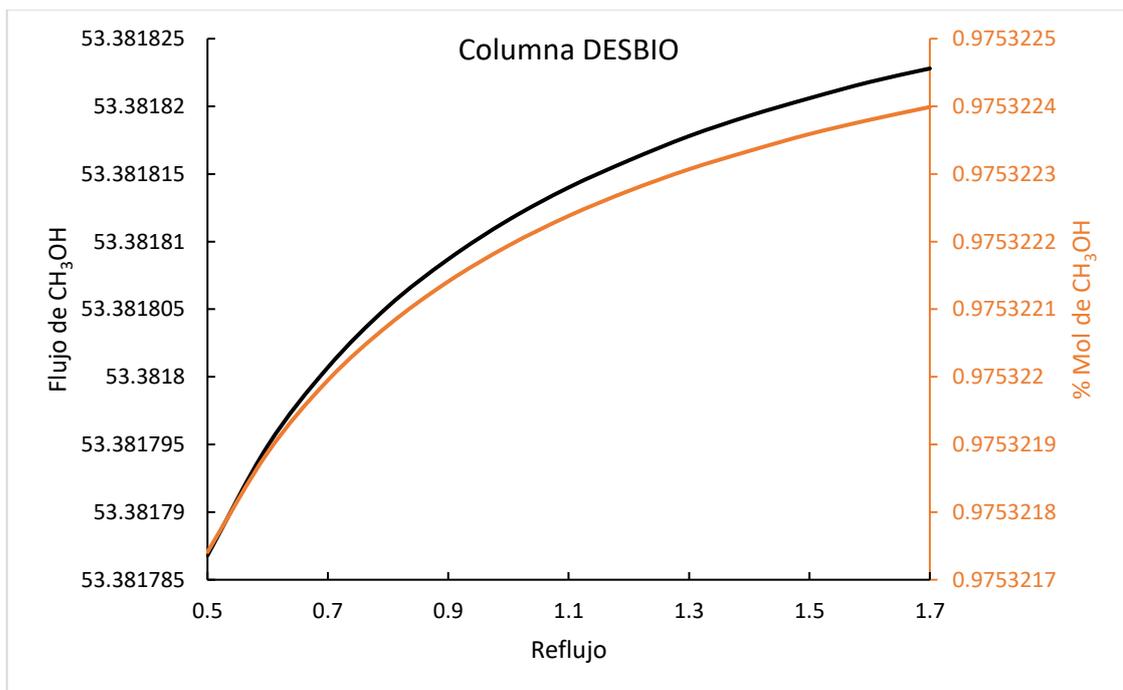


Figura 4.21. Gráfico de análisis de sensibilidad en función del reflujo para la columna de destilación *DESBIO*.

Los resultados de la separación se muestran en la Tabla 4.3, los compuestos que comienzan con MET, son los ésteres metílicos de ácidos grasos, en otras palabras, los compuestos de interés, el total de compuestos presentes en la simulación se muestran en la Tabla 1A del apéndice.

La columna de destilación *DESBIO* logra la separación deseable de ésteres metílicos a condiciones de 8 platos y un reflujo de 1.6, pero el flujo de metanol aun cuenta con cierta cantidad de compuestos no deseados como el agua, esto dio lugar a una nueva columna de destilación y análisis de sensibilidad observables en las Figuras 4.22 y 4.23, que da como resultado condiciones óptimas de 14 platos y un reflujo de 2 para la columna denominada *DESMET*.

El resultado final es el aprovechamiento de las dos corrientes de metanol (MET-2 y MET-3) retroalimentadas a la entrada como se muestra en la Figura 4.24. disminuyendo así la cantidad de metanol suministrado. Por otra parte, el costo de capital obtenido mediante el análisis de costo de Aspen Plus necesario para implementar la planta es de USD \$7,854,590 para una producción de 11,000 Kg/h de biodiésel lo que equivale a 106,315 toneladas/año, comparado con el proceso homogéneo como el mostrado en la Figura 4.25 el cual tiene un costo de USD \$6,956,080, pero para una generación de 1,051.82 Kg/h de biodiésel, haciendo mucho más rentable la catálisis heterogénea.

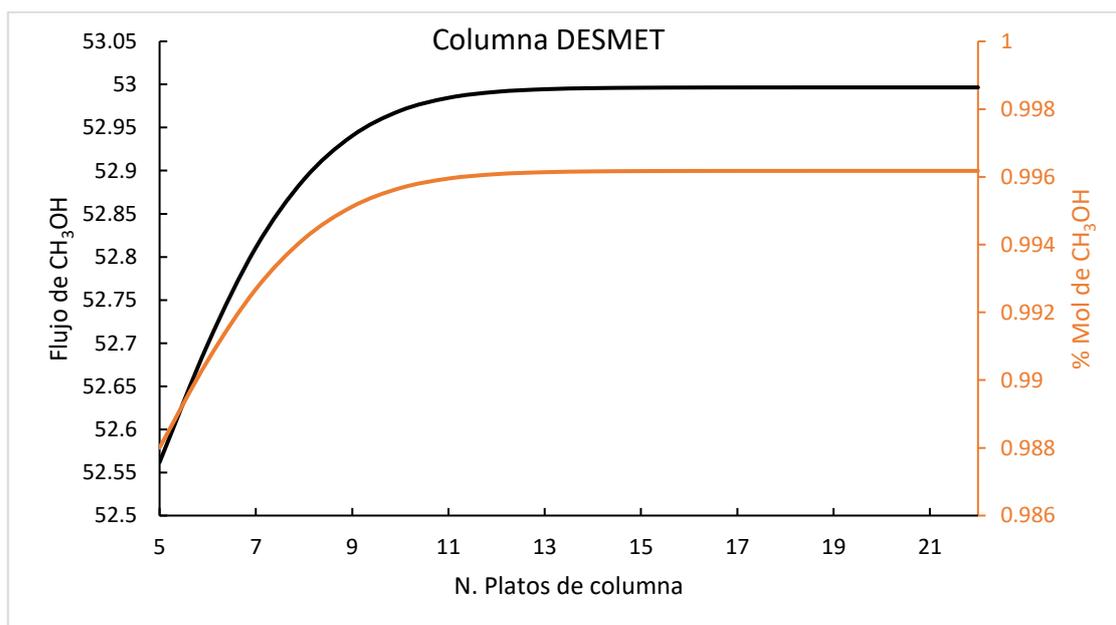


Figura 4.22. Gráfico de análisis de sensibilidad en función de los números de platos para la columna de destilación *DESMET*.

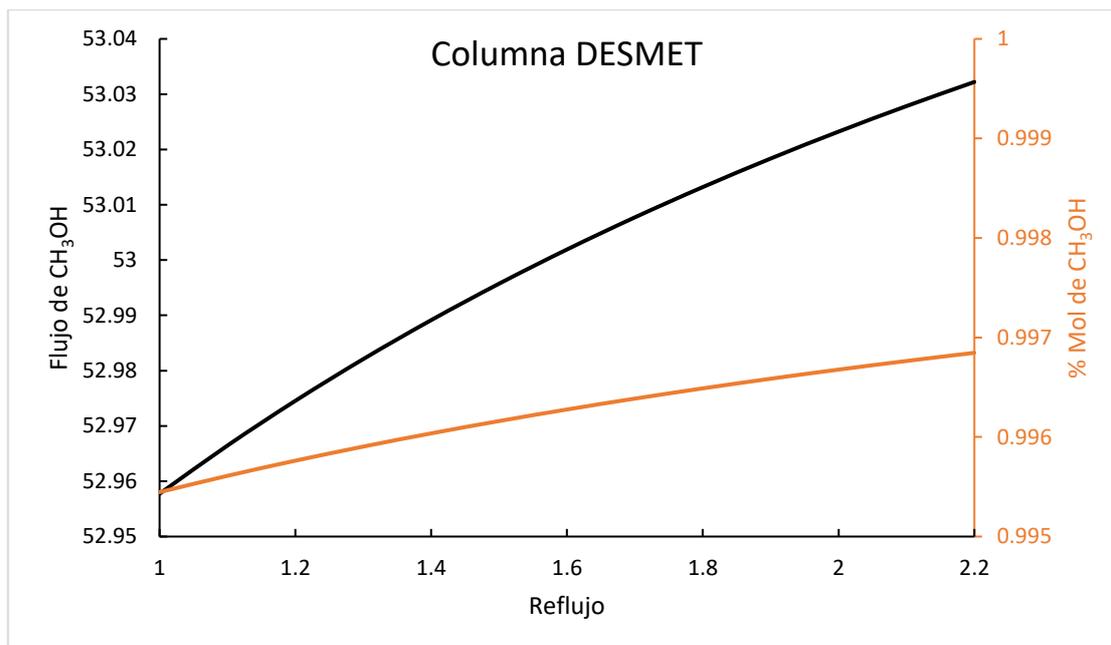


Figura 4.23. Gráfico de análisis de sensibilidad en función del reflujo para la columna de destilación *DESMET*.

Tabla 4.3. Composición de flujos de entrada y salida del destilador *DESBIO*.

Nombre de compuesto en el simulador	BIOD-RES (Kmol/h)	PBIODIES (Kmol/h)	RESIDU (Kmol/h)
Pentanal	0.18299227	1.21E <sup>-06</sup>	0.182991063
Hexanal	0.188801023	6.45E <sup>-06</sup>	0.188794575
Pendion	0.112212316	0.000235585	0.111976731
Metpelar	3.09866504	3.072799657	0.025865383
Metcapr	4.603962221	4.603347776	0.000614445
Metpalm	4.582396079	4.582396079	1.76E <sup>-11</sup>
Glycer	0.028568558	0.028568548	1.07E <sup>-08</sup>
Methanol	53.18777531	6.11E <sup>-08</sup>	53.18777525
Water	0.888749888	5.47E <sup>-10</sup>	0.888749887
Metolea	27.47942241	27.47942241	2.88E <sup>-13</sup>
Achexade	3.55E <sup>-06</sup>	3.55E <sup>-06</sup>	8.66E <sup>-22</sup>
Actetra	1.82E <sup>-06</sup>	1.82E <sup>-06</sup>	1.14E <sup>-20</sup>
Metpalte	0.575779386	0.575779386	5.44E <sup>-12</sup>
Metmyris	0.294937467	0.294937467	4.61E <sup>-10</sup>

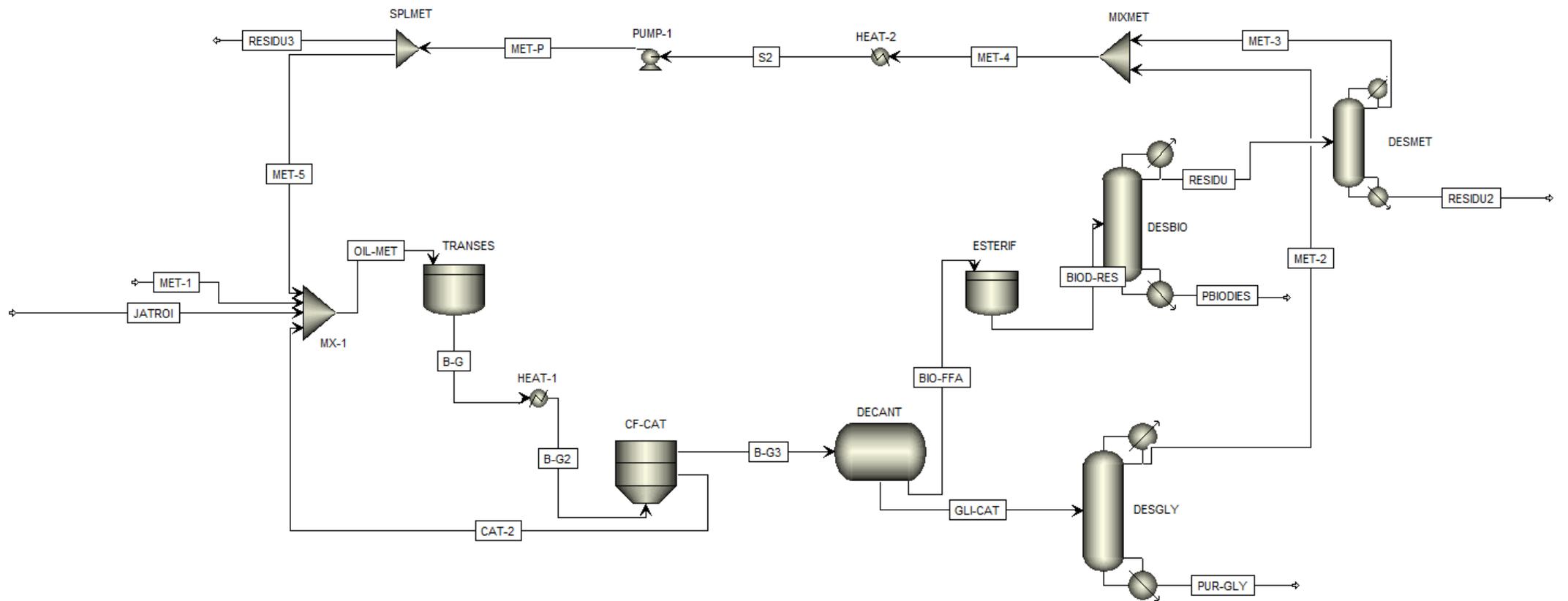


Figura 4.24. Planta productora de biodiésel a partir de aceite de Jatropha con catalizadores heterogéneos.

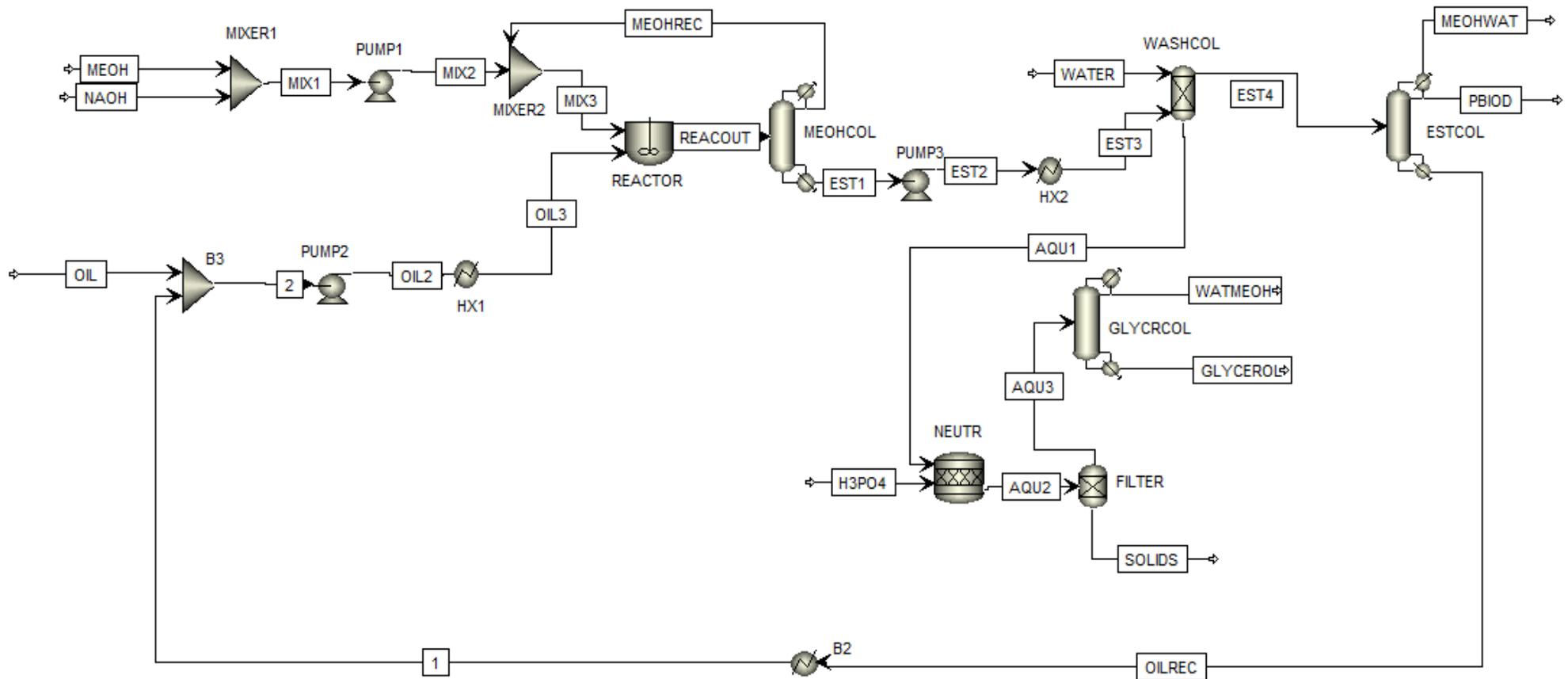


Figura 4.25. Planta productora de biodiésel con catalizadores homogéneos.

## 5. Conclusiones

El diseño de una planta productora de biodiésel con catalizadores heterogéneos fue el fundamento clave para la simulación y optimización en Aspen Plus, la base de datos de esta en sus últimas versiones cuenta con amplio conjunto de compuestos relacionados al biodiésel y aceites, facilitando el modelado y por supuesto mejorando la precisión del trabajo, logrando satisfactoriamente el aprovechamiento de las herramientas de optimización, en equipos y corrientes.

Los resultados de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón presentan los desplazamientos asociados a los grupos funcionales de metil ésteres de ácidos grasos, complementándose con las bandas características por la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en la cual se presentan en 1720 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , estos valores son fundamentales para la deducción de ésteres en la muestra.

Por otra parte, el catalizador sintetizado de  $\text{ZrO}_2\text{-Na}$  muestra bandas de interacción Zr-Na y Zr-O en 455  $\text{cm}^{-1}$  y 810  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, indicando la unión del precursor. Mientras que el termograma mostró su cambio de fase del catalizador en 493 °C.

Las muestras de biodiésel analizadas por termogravimetría presentan variaciones en sus termogramas debido a la diferente composición de metiles ésteres y de triglicéridos no convertidos, lo cual tiene correlación con los resultados cinéticos.

A partir del análisis cinético se determinó que el orden correspondiente a la transesterificación de los diferentes triglicéridos es de orden uno, dado sus coeficientes de determinación muy cercanos a uno. Por tanto, la energía de activación para la transesterificación de Tripelargonina, Tricaprina, Trioleína y Tripalmitina son 11.4428 kJ/mol, 11.7678 kJ/mol, 12.6992 kJ/mol y 11.4641 kJ/mol respectivamente. Además, se dedujo que la temperatura de 55 °C es la óptima para la transesterificación del aceite de *Jatropha* con metanol.

La adquisición de los datos cinéticos fue relevante para el diseño de la planta, con ellos se logró el acertamiento de la simulación adecuada a un proceso industrial.

El diseño y la simulación se fundamentó en la producción de biodiésel con catalizadores heterogéneos, logrando un sistema capaz de producir biodiésel de alta pureza, abundante en ésteres metílicos de ácidos grasos y con el aprovechamiento máximo de las corrientes de materia prima, en específico las de metanol.

Asimismo, algunas soluciones de problemas se lograron a partir de la adición de equipos por recomendación de fuentes bibliográficas y al análisis de sensibilidad que es una herramienta esencial en la optimización de este proyecto y muchos otros relacionados a procesos químicos que requieran el ajuste de una o más variables de operación y equipo para lograr el máximo aprovechamiento. Cabe mencionar que el mejoramiento referido al costo final ante una catálisis homogénea se debe principalmente a la reducción de equipos en separación y materiales de neutralización.

La simulación y diseño en Aspen Plus es parte inicial y fundamental para un diseño a escala industrial de un proceso químico, pero para lograr su implementación se debe tener en cuenta otras áreas de la ingeniería como las administrativas, ambientales, civiles, entre otras.

## 6. Referencias bibliográficas

- [1] Clark, S.J., Wagner, L., Schrock, M.D., & Pinnaar, P.G. (1984). Methyl and ethyl esters as renewable fuels for diesel engines. *JAOCs* 61, 1632–1638.
- [2] Barnwal, B. K., & Sharma, M. P. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. p. 1-16.
- [3] OCDE/FAO (2020), “OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas”, Estadísticas de la OCDE sobre Agricultura (base de datos), <http://dx.doi.org/10.1787/agr-outl-data-en>.
- [4] Salinas, E., y Gasca, V. (2009). Los biocombustibles. *El cotidiano*, Vol. 157, 76-77. ISSN: 0186-1840.
- [5] Sivanesan, S., Thiruvengadaravi, K.V., Nandagopal, J., Baskaralingam, P., & SathyaSelvaBala, V. (2012). *Fuel Journal*. *Fuel*, (98). pp. 1-4.
- [6] Villanueva, G., y Feyt-Leyva, R. (2009). *Tecnología Química*, ISSN 2224-6185.
- [7] Martínez, J. (2007). El piñón mexicano: una alternativa bioenergética para México. *Revista Digital Universitaria*, (8), Número 12. ISSN: 1067-6079.
- [8] Haga, N. (2004). Vegetable Oils as fuels in diesel generating sets. 10a Conferencia Internacional Ambiental. Estambul
- [9] Balat M., & Balat, H. (2008). A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, (49). pp. 2727- 2741. 17.
- [10] Ma, F., & Hanna, M. (1999). Biodiésel production: A review. *Bioresource Technology*, (70). pp. 1-15.
- [11] Palligarnai, T., & Vasudevan, B. (2008). Biodiesel production-current state of the art and challenges. *J Ind Microbiol Biotechnol*, (35), pp. 421-430.
- [12] West, A.H., Posarac, D., & Ellis, N. (2007). Simulation, case studies and optimization of a biodiesel process with a solid acid catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5(1).
- [13] Medina, E. (2015). Materiales mesoporosos de sílice (SBA-15) y carbones impregnados con hidróxidos de tetraalquilamonio utilizados para la obtención de biodiésel a partir de aceite usado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- [14] Leclercq, E., Finiels, A., & Moreau, C. (2001). Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *C. J. Am. Oil Chem. Soc.*, (78). pp. 1161-1169.
- [15] Ramachandran, K., Suganya, T., Nagendra, N., & Renganathan, S. (2013). Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev*, (22). pp. 410–418.
- [16] Castellar, G., Angulo, E.R., & Cardozo, B.M. (2014). Transesterification vegetable oils using heterogeneous catalysts. *Prospect*, Vol. 12, N° 2, 90-104.
- [17] Rojas, A., Serrano, C., & Vivas, L. (2012). *Ingeniería y competitividad*. Vol. 14, No. 1, pp. 121 – 135.
- [18] Narasimharao, K., Lee, A., & Wilson, K. (2007). Catalysts in production of biodiesel: A review. En: *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. Vol. 1, p. 19-30.
- [19] Martínez, J. (2007). El piñón mexicano: una alternativa bioenergética para México. *Revista Digital Universitaria*, (8), Número 12. ISSN: 1067-6079
- [20] Ferretti, C. (2010). Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos. (Tesis Doctoral). Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.
- [21] Kansedo, J.K., Lee, T., & Bhatia, S. (2009). Cerbera odollam (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production, *Fuel*, (88), pp.1148–1150.
- [22] Fernández, L.C., Montiel, J., Millán, A., y Badillo, J. (2012). Producción de biocombustibles a partir de microalgas. *Ra Ximhai*, Vol. 8, 101-115.

- [23] Cao, P., Dubé, M.A., & Tremblay, A.Y. (2008). High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. *Biomass and Bioenergy*, 32(11), 1028–1036.
- [24] Singh, S.P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200–216.
- [25] Narváez, P.C., Rincón, S.M., & Sanchez, F.J. (2007). Kinetics of palm oil methanolysis. *Journal of American Oil Chemical Society*. 84. p. 971-977.
- [26] Knothe, G., Gerpen, J., & Krahl, J. (2005). *The biodiesel handbook*. ISBN: 0-000000-00-00. Editorial: Illinois.
- [27] Ma, F., Clements, L.D., & Hanna, M.A. (1998). Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37. p. 3768-3771.
- [28] García, D., Díaz, Y., Rondón, M., Fernández, E., y Piloto, R. (2017). Extracción de aceites de origen vegetal. UTLH, doi: 10.13140/RG.2.2.11047.55201.
- [29] Ludy, C., Pabón, M., y Hernández, P. (2012). Importancia química de *Jatropha curcas* y sus aplicaciones biológicas, farmacológicas e industriales. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*; 17(2): 194-209
- [30] Oliveira, J., Leite, P., Souza, L., Mello, V., Silva, E., & Rubim, J. (2009). Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass Bioenergy*. 2009;33(3):449-53.
- [31] Openshaw, K. (2000). A review of *Jatropha Curcas* L.: An oil plant of unfulfilled promise. *Biomass and Bioenergy*, no. 19, pp. 1-15.
- [32] Miller, K., Grady, I., & Webster, L. (1962). Systematic position of *Cnidocolus* and *Jatropha*. *Britonia*14:174-80
- [33] Córdova, C. (2014). Composición química del aceite de *Jatropha curcas* y su actividad sobre el crecimiento, morfología y viabilidad de *Fusarium oxysporum*. (Tesis doctoral), Instituto Politécnico Nacional. Yautepec, Morelos.
- [34] Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. (2011). Calidad de aceite de piñón mexicano (*Jatropha curcas* L.) para la producción de biocombustibles en México. Noviembre 2011.
- [35] Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (2012). Producción de biodiésel a partir de *Jatropha*. Noviembre 2012.
- [36] Martínez, J., Martínez, A., Alma, L., Makkar, H., Francis, G., & Becker, K. (2010) Agroclimatic conditions, chemical and nutritional characterization of different provenances of *Jatropha Curcas* L. from México. *European Journal of Scientific Research*. ISSN 1450-216X Vol.39 No.3, pp.396-407
- [37] Quimbayo, P., Aida, M., Castilla, C., & Campuzano, L. (2010). El uso actual del cultivo de la *Jatropha Curcas* L. en sistemas agroforestales y silvopastoriles y su potencial para contribuir al desarrollo social y económico de un cultivo en expansión mundial. Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria. (Corpoica- Sede La Libertad) Villavicencio-Meta 2010.
- [38] Chauhan, B.S., Kumar, N., & Cho, H.M. (2012). A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with *Jatropha* biodiesel oil and its blends. *Energy*, 37(1), 616–622. doi:10.1016/j.energy.2011.10.043
- [39] Kumar, T.A., Kumar, A., & Raheman, H. (2007). Biodiesel production from *Jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process, *Biomass Bioenerg*, (37), pp. 569–575.
- [40] Sahoo, P.K., & Das, L.M. (2009). Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* oils, *Fuel*, (88), pp. 1588–1594.

- [41] Alonso-Vante, N. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis Vol. I: Materiales: Aspectos fundamentales y aplicaciones, Vol. II: Técnicas de investigación aplicada a sistemas electroquímicos in situ y ex situ.*
- [42] Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul-Aziz, A.R., & Sulaiman, N.M.N. (2013). The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 14–26. doi:10.1016/j.jiec.2012.07.009.
- [43] Castellar, G., Angulo, E.R., & Cardozo, B.M. (2014). Transesterification vegetable oils using heterogeneous catalysts, *Prospect*, Vol 12, N° 2, 90-104
- [44] Cabello, C., Rincón, S., y Zepeda, A. (2017). Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiésel. *Afinidad*, [online], Vol. 74, Num. 577
- [45] Aboelazayem, O., Gadalla, M., & Saha, B. (2017). Biodiesel production from waste cooking oil via supercritical methanol: Optimisation and kinetic reactor simulation, *Renewable Energy*.
- [46] Marulanda, V.F. (2012). Biodiesel production by supercritical methanol transesterification: process simulation and potential environmental impact assessment. *Journal of Cleaner Production*, 33, 109–116.
- [47] Hideki, F., Akihiko, K., & Hideo, N. (2001). *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 92, 405.
- [48] Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul-Aziz, A.R., & Sulaiman, N.M.N. (2013). The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 14–26. doi:10.1016/j.jiec.2012.07.009.
- [49] Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14–34.
- [50] Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Fernando, W.J.N., & Kim, J. (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, 90(12), 1502–1514.
- [51] Endalew, A.K., Kiros, Y., & Zanzi, R. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, *Biomass Bioenerg.*, 35(9), 3787–3809.
- [52] Thanh, L.T., Okitsu, K., Boi, L.V., & Maeda, Y. (2012). Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: A review, *Catalysis*, 2(1), 191–222.
- [53] Melde, B., Johnson, B., & Charles, P. (2008). Mesoporous Silicate Materials in Sensing. *Sensors*, 8(8), 5202–5228. doi:10.3390/s8085202
- [54] Cruz-Netro, L., Silva-Rodrigo, R., Melo-Banda, J., Garcia-Alamilla, R., Navarrete-Bolaños, J., y Lugo-Del Ángel, E. (2017). Síntesis y caracterización de materiales catalíticos  $ZrO_2-SO_4$  y  $ZrO_2-Na$  para el proceso de transesterificación. *Revista de Sistemas Experimentales*, 4-10: 17-24.
- [55] Briones, M., Silva-Rodrigo, R., y Cruz, L. (2019). Preparación de catalizadores ácidos y/o básicos heterogéneos para la producción de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha curcas* (Tesis Máster). Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Tamaulipas, México.
- [56] Navarro, L., Cuartas, B., Ortega, N., Fuentes, E., y Abad, A. (2017). *Cinética, química y catálisis: modelos cinéticos en sistemas homogéneos (Vol. 1)*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- [57] Jaime, R. (2008). Determinación de orden de reacción haciendo uso de integrales definidas. 10.13140/RG.2.2.29304.88327.
- [58] Galindo-Hernández, F., y Ruiz, F. (2003). Determinación de la energía de activación para la reacción de  $H + H_2$  mediante el cálculo de superficie de energía potencial. *Revista Mexicana De Física - REV MEX FIS*. 49. 264-270.
- [59] Scenna, N., Aguirre, P., Benz, S., Chiotti, O. Espinosa, H., y Ferrero, M. (1999). *Modelado, simulación y optimización de procesos químicos*. ISBN: 950-42-0022-2.

- [60] Chang, A.F., & Liu, Y.A. (2010). Integrated process modeling and product design of biodiesel manufacturing. *Industrial and Engineering Chemical Resource* 49, 1197-1213.
- [61] Franco, G., y Martha, C. (2013). Simulación del proceso de producción de biodiésel a partir de aceites vegetales en condiciones súper-críticas. Universidad Politecnica de Catalunya. (Tesis Máster). Barcelona.
- [62] AspenTech®. (2020). Aspen Plus: simulación de proceso para la industria química. AT-05694.
- [63] Carlson, E. (1996). Don't gamble with physical properties for Simulations. *Chemical Engineering Progress*. pp. 35-36.
- [64] Scenna, N., Aguirre, P., Benz, S., Chiotti, O., Espinosa, H. y Ferrero, M. (1999). Modelado, simulación y optimización de procesos químicos. ISBN: 950-42-0022-2.
- [65] Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., & Lijing, G. (2007). Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a  $KF/Al_2O_3$  heterogeneous base catalyst. *Energy & Fuels*, 21(6), 3109–3112. doi:10.1021/ef7005035.
- [66] Tint, K., & Mya, O. (2009). Production of biodiesel from *Jatropha* oil (*Jatropha curcas*) in pilot plant. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. Vol. 50.
- [67] García, M., Gonzalo, A., Sánchez, J. L., Arauzo, J., & Peña, J. Á. (2010). Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. *Bioresource Technology*, 101(12), 4431–4439. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.111.
- [68] Zhang, L., Sheng, B., Xin, Z., Liu, Q., & Sun, S. (2010). Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. *Bioresource Technology*, 101(21), 8144–8150.
- [69] Yee, K.F., Lee, K.T., Ceccato, R., & Abdullah, A. Z. (2011). Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil catalyzed by  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  catalyst: Effect of interaction between process variables. *Bioresource Technology*, 102(5), 4285–4289. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.048.
- [70] Cossio-Vargas, E., Hernandez, S., Segovia-Hernandez, J. G. & Cano-Rodriguez, M. I. (2011). Simulation study of the production of biodiesel using feedstock mixtures of fatty acids in complex reactive distillation columns. *Energy*, 36(11), 6289–6297. doi:10.1016/j.energy.2011.10.005
- [71] Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S.N. & Sharma, Y.C. (2012). Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource Technology*, 106, 95–100.
- [72] Xiao, Y., Li, H., Xiao, G., Gao, L. & Pan, X. (2013). Simulation of the catalytic reactive distillation process for biodiesel production via transesterification. 2013 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment. doi:10.1109/icmree.2013.6893646.
- [73] Silva, C., Soliman, E., Cameron, G., Fabiano, L. A., Seider, W. D., Dunlop, E. H. & Coaldrake, A.K. (2013). Commercial-scale biodiesel production from algae. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(13), 5311–5324. doi:10.1021/ie403273b.
- [74] Cedrón, J., Moncada, A., y Mendoza, P. (2014). Análisis de biodiésel preparado a partir de residuos de aceite doméstico, mediante RMN. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 80(1), 3-8.
- [75] Olutoye, M.A., & Hameed, B.H. (2013). Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using  $Al_2O_3$  modified  $MgZnO$  catalyst. *Bioresource Technology*, 132, 103–108. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.171.
- [76] Young, W. (2014). Calcium-based mixed oxide catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. (Thesis Doctor), Universiti Putra Malaysia.

- [77] Okullo, A., & Tibasiima, N. (2017). Process simulation of biodiesel production from *Jatropha Curcas* seed oil. American Journal of Chemical Engineering. Vol. 5, No. 4, pp. 56-63. doi: 10.11648/j.ajche.20170504.12
- [78] Hernández-Enríquez, J., Silva-Rodrigo, R., García-Alamilla, R., García-Serrano, L., Edward Handy, B., Cárdenas-Galindo, G., & Cueto-Hernández, A. (2012). "Synthesis and physico-chemical characterization of CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mixed oxides". J. Mex. Chem. Soc. 56, 115-120.
- [79] Knothe, G., Matheaus, A.C., & Ryan, T.W. (2003). Cetane numbers of branched and straight chain fatty esters determined in an ignition quality ester. Fuel 82, 971– 975.
- [80] Manals-Cutiño, E., Penedo-Medina, M., y Giralt-Ortega, G. (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. Tecnología Química, XXXI (2), 36-43. ISSN: 0041-8420.
- [81] Laghi, L., Picone, G., & Capozzi, F. (2014). Nuclear magnetic resonance for food omics beyond. Food analysis. Trends Anal. Chem., 59, 93-102.
- [82] Garcia, A. (2019). Aplicación de técnicas de resonancia magnética nuclear al estudio de miosistemas. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- [83] De la Rosa Ramos L.R., Henríquez Montero E., Sánchez Tuirán E., & Ojeda Delgado K.A. (2015). Conceptual design and simulation of a biodiesel production plant from *Jatropha curcas L.* in the department of Bolivar. rev.ion.;28(1):73-85.
- [84] Laborde, F., González, Medardo S., Ponce, J., Pagano, Ana., & Gely, C. (2017). Optimización del proceso de esterificación de aceites vegetales usados para la producción de biodiésel. Avances en Ciencias e Ingeniería, 8(1),17-30.
- [85] Ruiz, V., & Rodríguez, J. (2009). Efecto del contenido de sodio en la obtención de Na + β-alúmina utilizando el método de precursor polimérico. Dyna 165, pp. 190-195.
- [86] Ruschel, C.F.C., Huang, C.T., Samios, D., & Ferrão, M.F. (2014). Exploratory analysis applied to attenuated total reflectance fourier transform infrared (ATR-FTIR) of biodiesel/diesel blends.
- [87] Hleis, D., Labaki, M., Laversin, H., Courcot, D., & Aboukaïs, A. (2008). Comparison of alkali-promoted ZrO<sub>2</sub> catalysts towards carbon black oxidation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.
- [88] Walter, M., Sequeira, A., Chamorro, E., Braga, M., Sobral, A. & De Sousa, H. (2015). Termogravimetría y espectroscopía de infrarrojo para el control del rendimiento en la obtención de alquil ésteres. Extensionismo, Innovación y Transferencia Tecnológica, Claves para el desarrollo. Vol. 2. pp. 35-45.
- [89] Chand, P., Venkat-Reddy, C., Verkade, J., Wang, T., & Grewell, D. (2008). Novel characterization method of biodiesel produced from soybean oil using thermogravimetric analysis. 2008 Providence, Rhode Island, doi:10.13031/2013.25101.
- [90] Shimamoto, G.G., Bianchessi, L.F., & Tubino, M. (2017). Alternative method to quantify biodiesel and vegetable oil in diesel-biodiesel blends through <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. Talanta, 168, 121–125.
- [91] Torres, S., Acien, G., García-Cuadra, F., & Navia, R. (2017). Direct transesterification of microalgae biomass and biodiesel refining with vacuum distillation. Algal Research, 28, 30–38.
- [92] Birla, A., Upadhyay, S. N., Yaakob, Z., & Sharma, Y. C. (2012). Synthesis of biodiesel using potassium fluoride (KF) supported by hydrotalcite and process optimization by Box–Behnken design. Biomass Conversion and Biorefinery, 2(4), 317–325.
- [93] Osmieri, L., Alipour Moghadam Esfahani, R. & Recasens, F. (2017). Continuous biodiesel production in supercritical two-step process: phase equilibrium and process design. The Journal of Supercritical Fluids, 124, 57–71.

- [94] Armando, P.S., Gisela, M.A., Ramón, A.B., Marcos Alberto, C.O., Héctor Enrique, C.R., y Conrado, G.G. (2015). Simulación en Aspen de la combustión de mezclas diésel-biodiésel. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 16(1), 83–92
- [95] Sendzikiene, E., Makareviciene, V., Janulis, P., & Kitrys, S. (2004). Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(12), 831–836.

## Apéndice A

### Tablas referentes a la simulación y síntesis de catalizador

Tabla 1.A. Número CAS de compuestos ingresados al simulador.

Compuesto	Nombre de compuesto en el simulador	Peso molecular g/mol	CAS
Ácido hexadecanoico	Achexa	254.4	373-49-9
Ácido tetradecanoico	Actetra	228.37	544-63-8
3-metilpentanal	Pentanal	100.16	123-15-9
Glicerina	Glycer	92.09	56-81-5
Hexanal	Hexanal	100.16	66-25-1
Pentanoato de metilo	Pendion	116.16	624-24-8
Tripelargonina	Tripel	512.8	126-53-4
Tricaprina	Tricap	554.8	621-71-6
Tripalmitina	Tripal	807.339	555-44-2
Trioleína	Triole	885.432	122-32-7
Ácido nonanoico, metil éster	Metpelar	172.26	1731-84-6
Ácido decanoico, metil éster	Metcapr	186.29	110-42-9
Ácido octadecenoico, metil éster	Metolea	296.5	112-63-0
Ácido hexadecanoico, metil éster	Metpalm	270.5	112-39-0
Ácido hexadecenoico, metil éster	Metpalte	268.4	1120-25-8
Ácido tetradecanoico, metil éster	Metmyris	242.4	124-10-7

Tabla 2A. Propiedades de los precursores para síntesis de catalizador

Compuesto	Peso Molecular g/gmol	Densidad (g/ml)
Propóxido de circonio IV	327.57	1.044
1-propanol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)	60.10	0.79
Agua desionizada (H <sub>2</sub> O)	18.00	1.18
Hidróxido de sodio (NaOH)	40.00	2.13

Tabla 3A. Ecuaciones relacionadas a la síntesis.

$Na = \frac{g_{Na}}{g_{Na} + g_{soporte}}$	<i>Ec. A1</i>
$0.20 = \frac{g_{Na}}{g_{Na} + g_{soporte}}$	<i>Ec. A2</i>
$g_{Na} = g_{NaOH} \left( \frac{PM_{Na}}{PM_{NaOH}} \right)$	<i>Ec. A3</i>
$PM_{aceite} = \left( \frac{56.1 \times 1000 \times 3}{SV - AV} \right)$	<i>Ec. A4</i>

## Apéndice B

### Gráficas de datos cinéticos

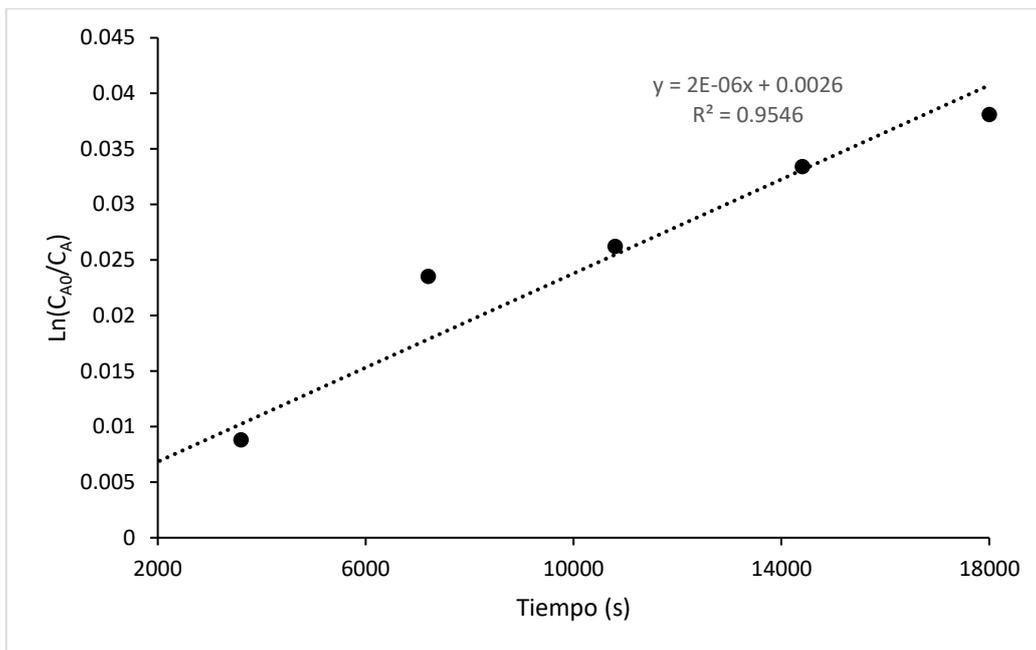


Figura 1B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tripelargonina a 45°C.

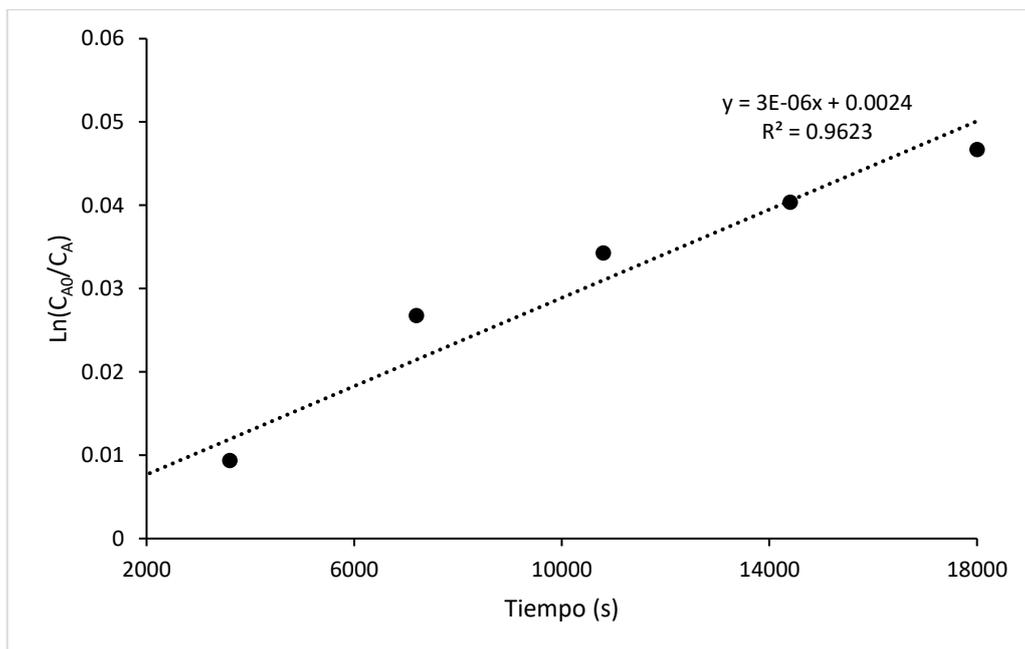


Figura 2B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tripelargonina a 50°C.

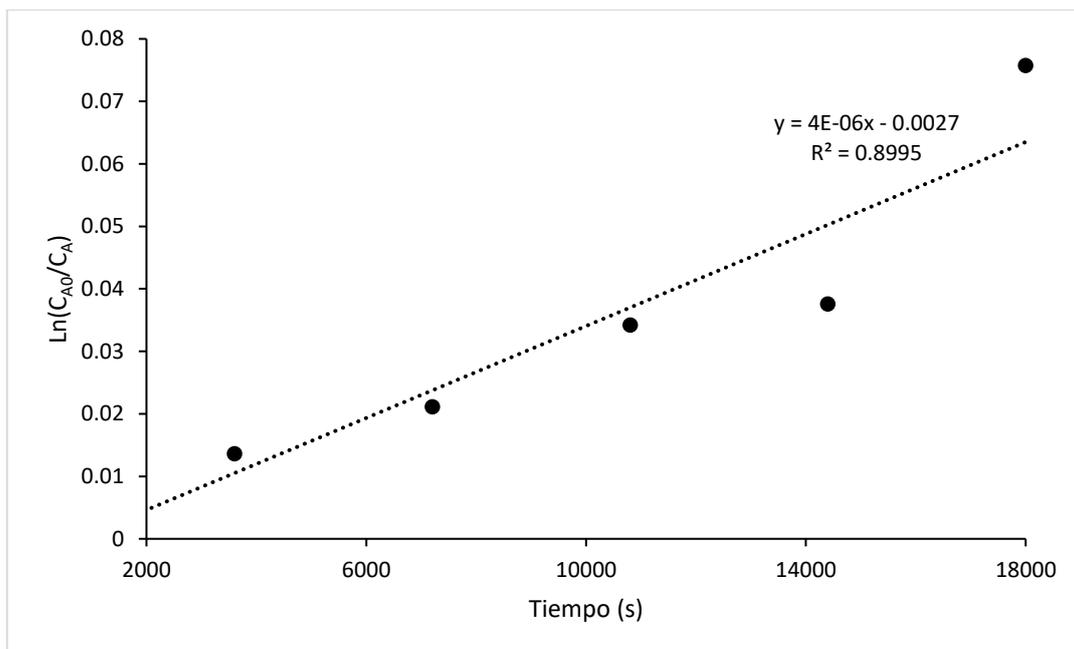


Figura 3B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tripelargonina a 55°C.

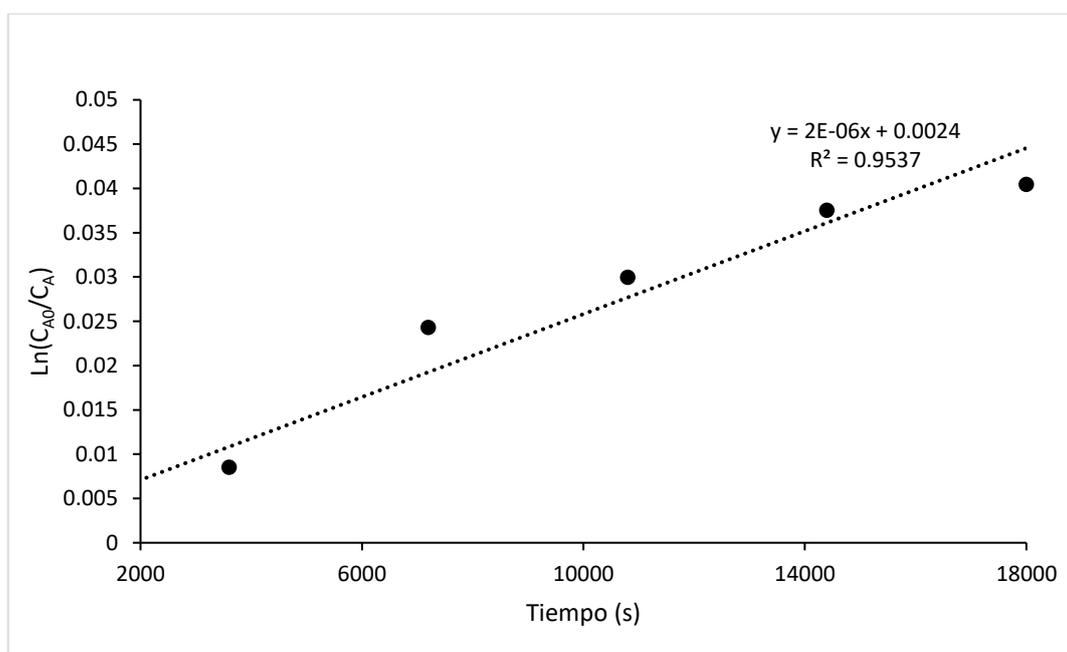


Figura 4B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tripelargonina a 60°C.

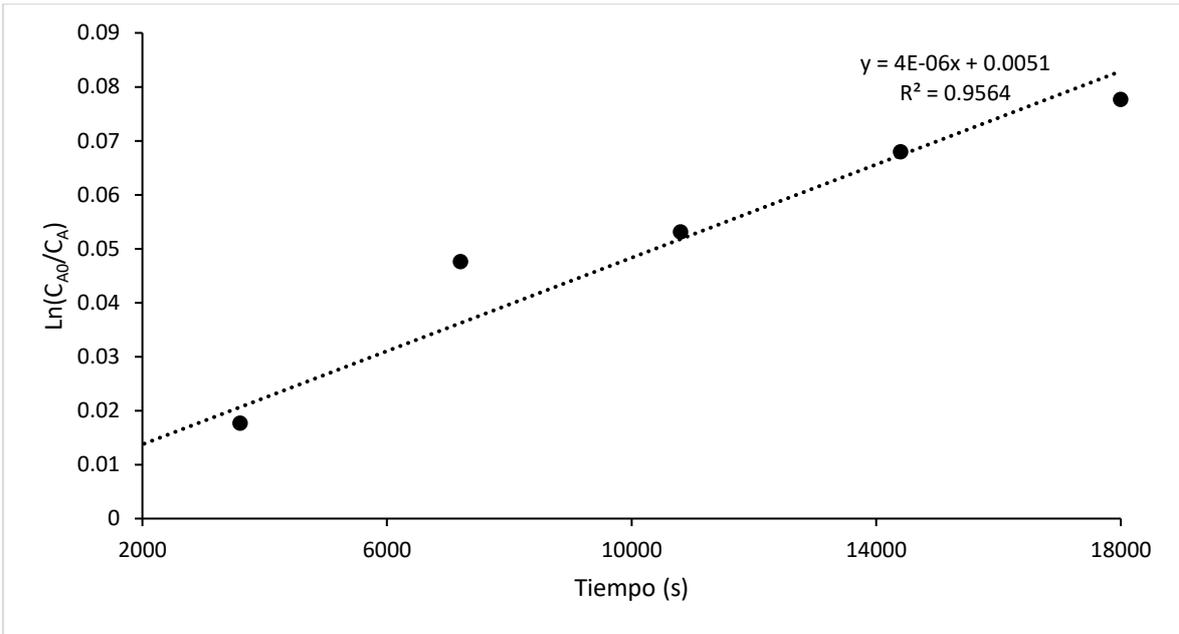


Figura 5B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tricaprina a 45°C.

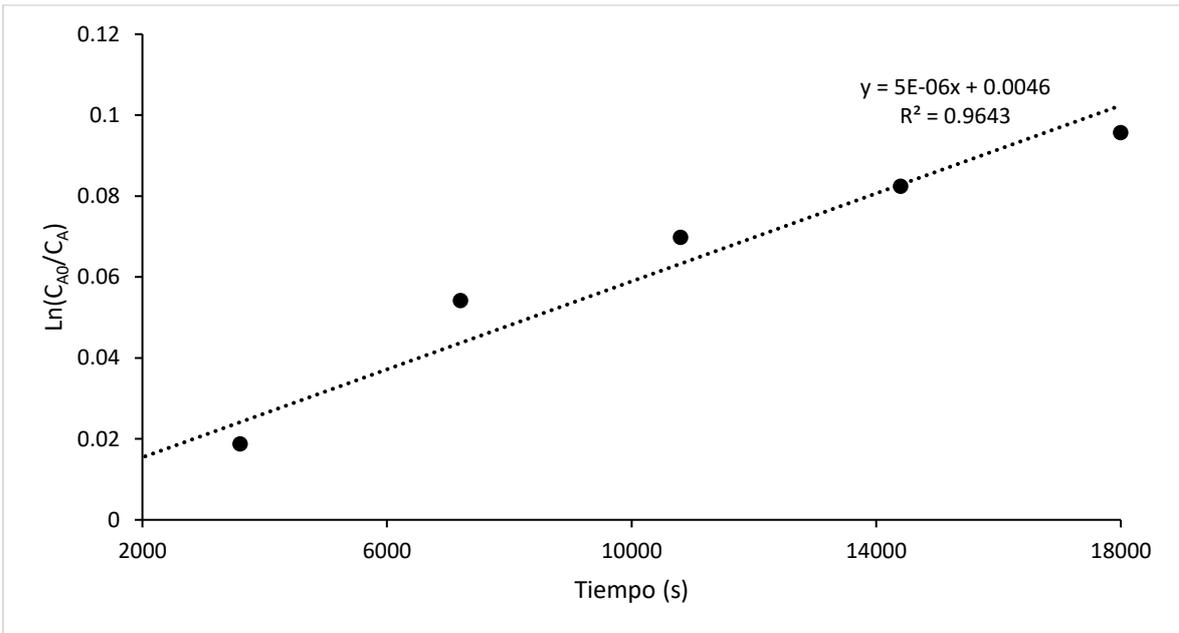


Figura 6B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tricaprina a 50°C.

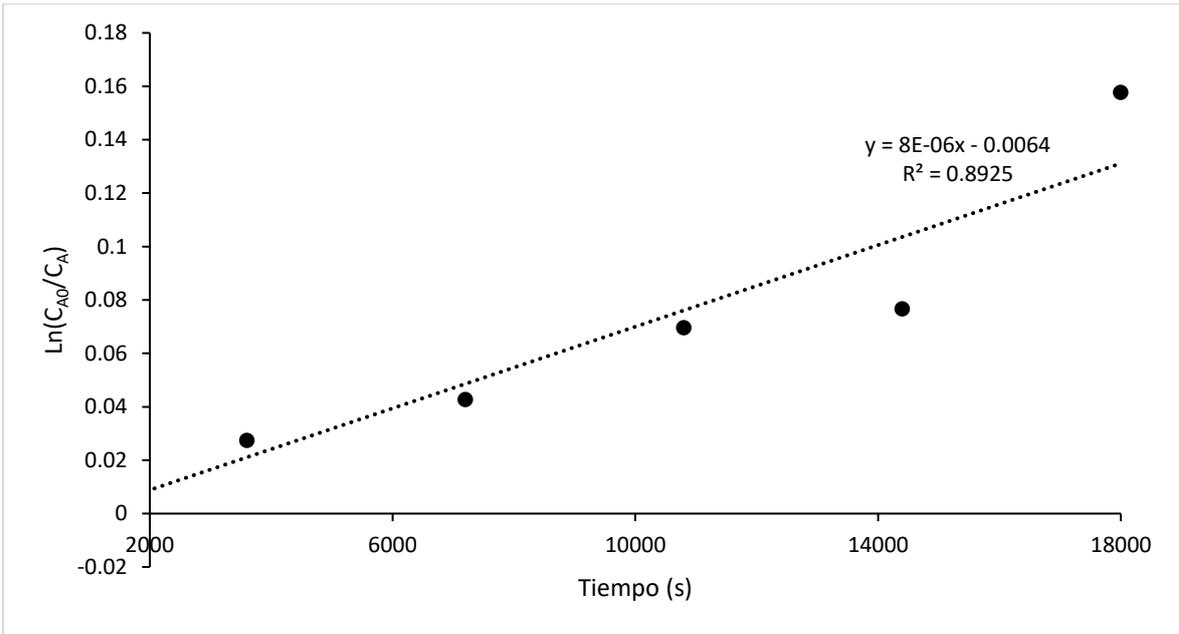


Figura 7B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de tricaprina a 55°C.

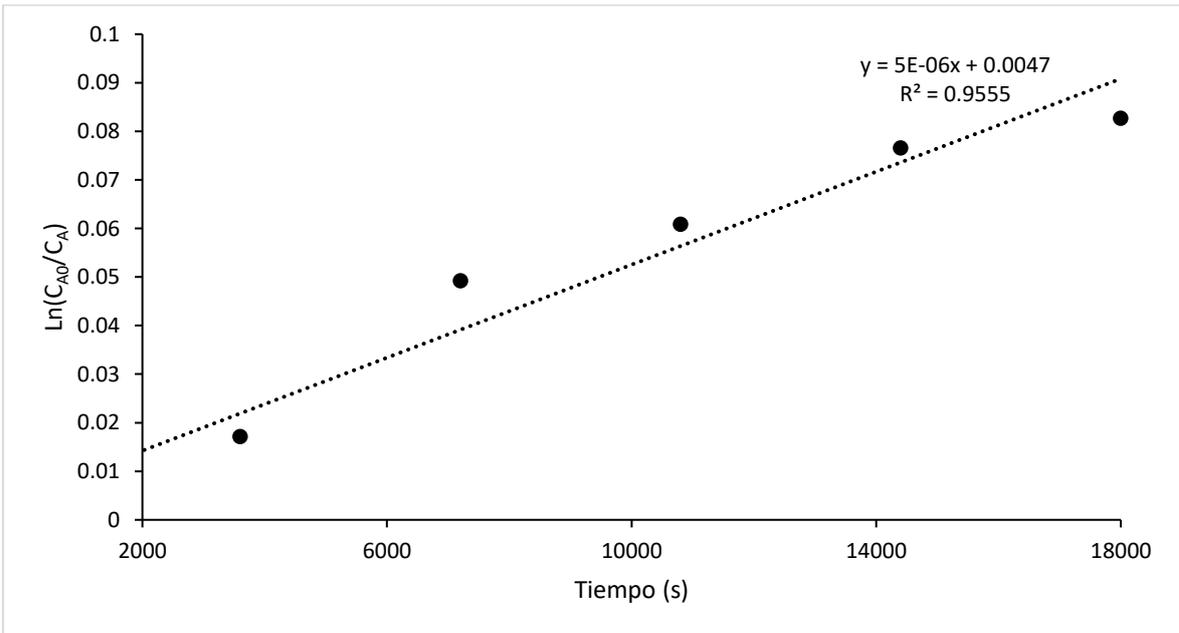


Figura 8B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tricaprina a 60°C.

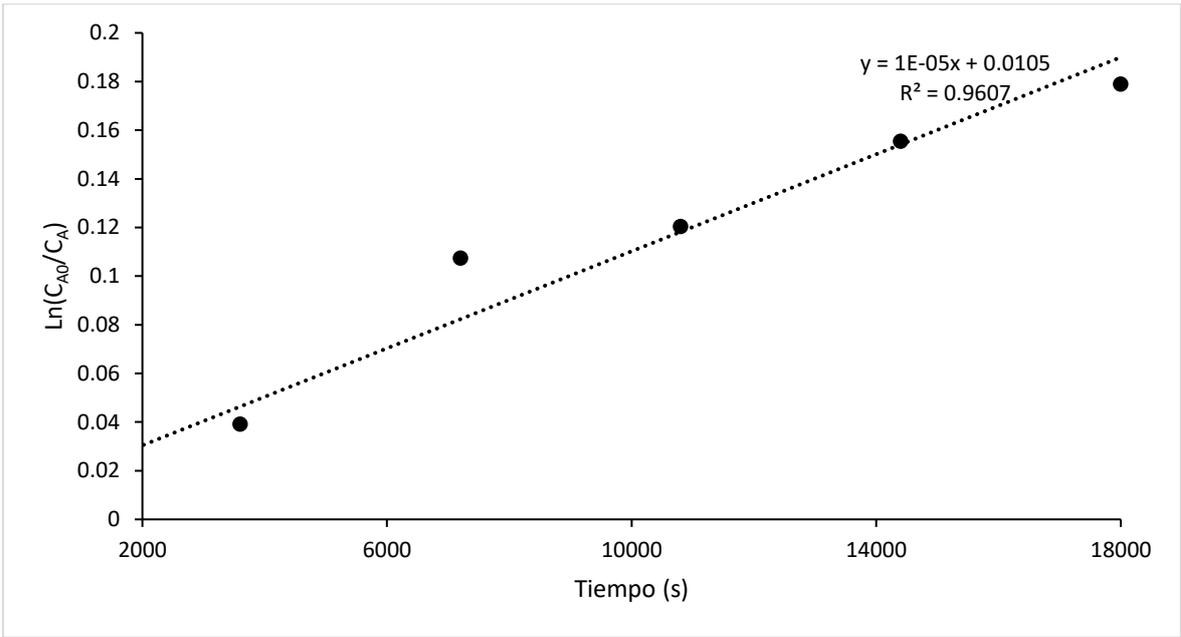


Figura 9B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Trioleína a 45°C.

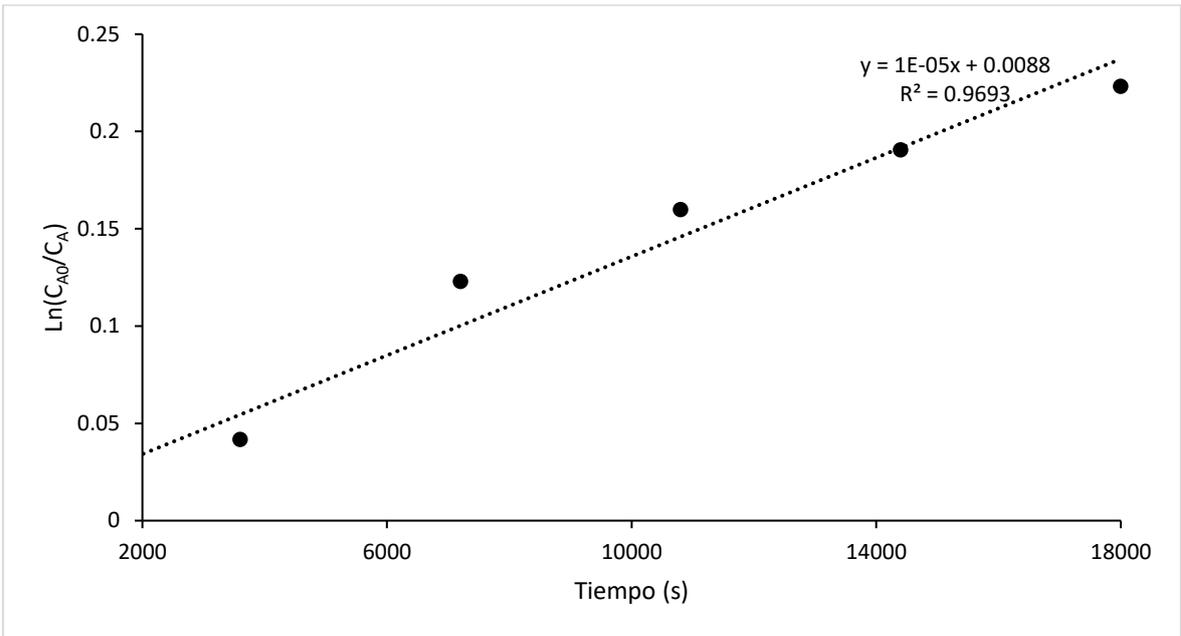


Figura 10B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Trioleína a 50°C.

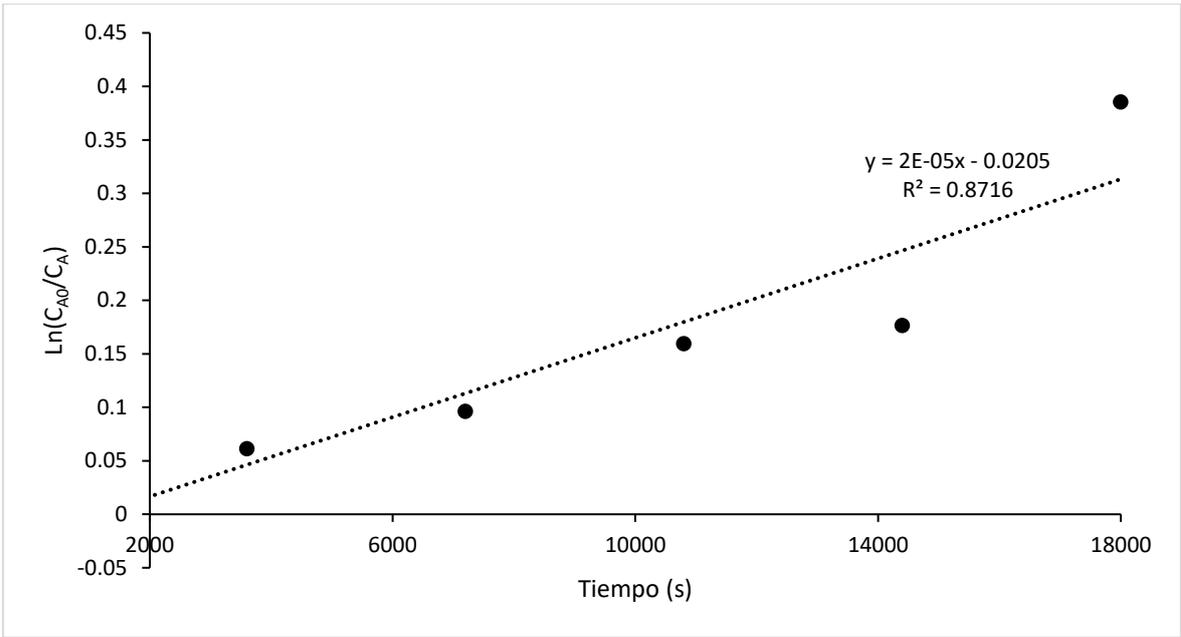


Figura 11B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Trioleína a 55°C.

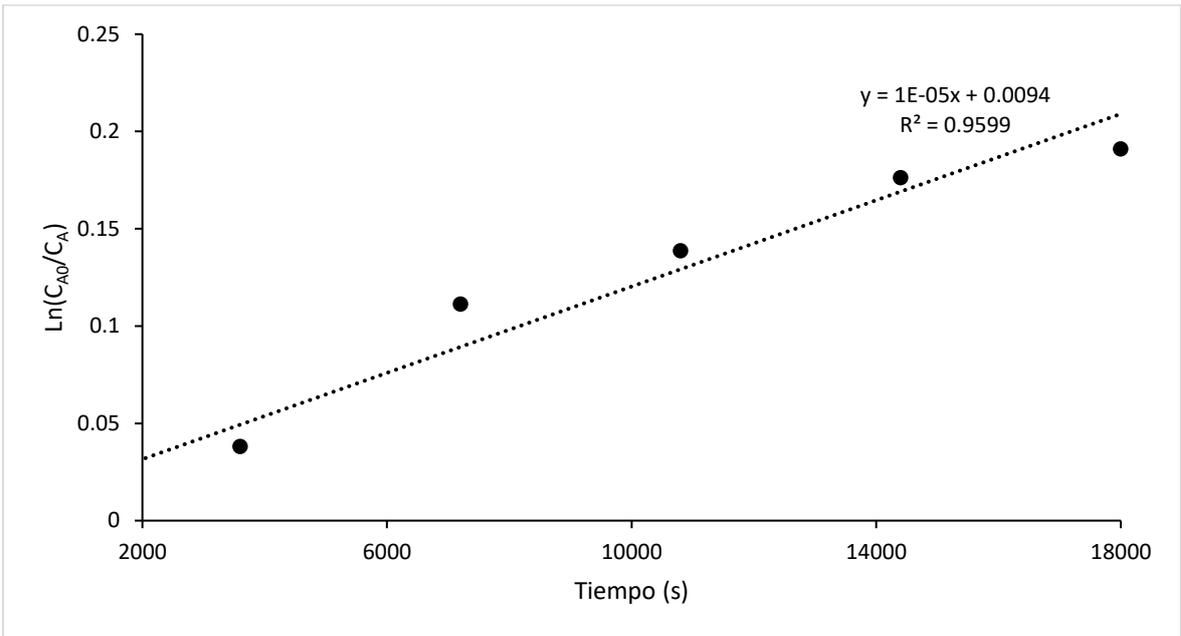


Figura 12B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Trioleína a 60°C.

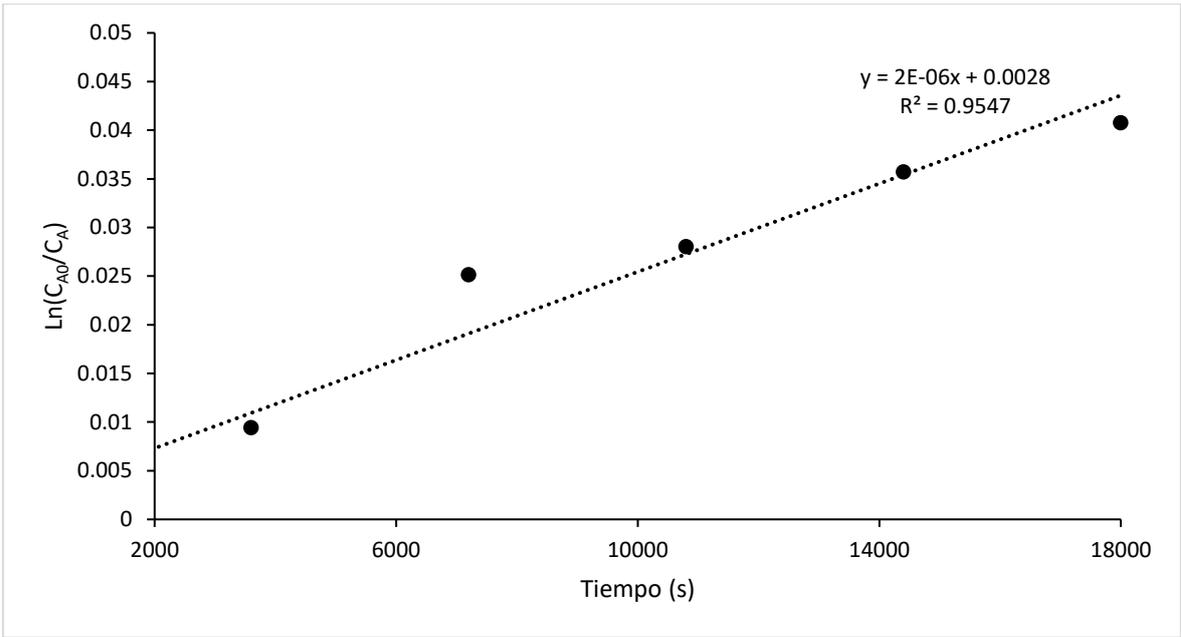


Figura 13B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tripalmitina a 45°C.

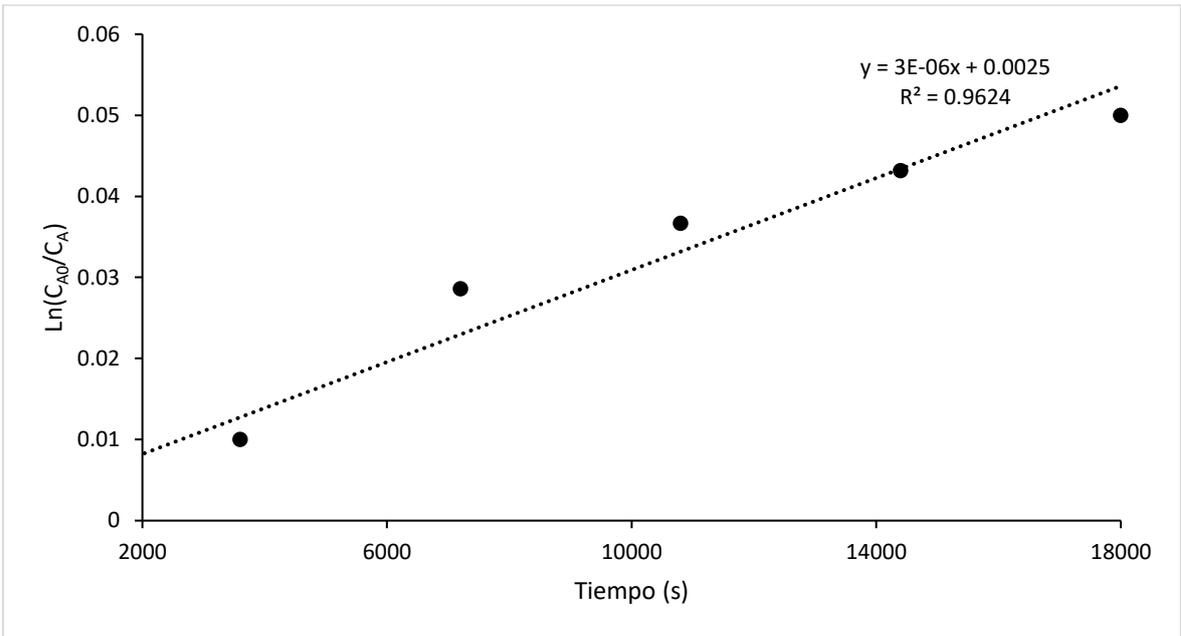


Figura 14B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tripalmitina a 50°C.

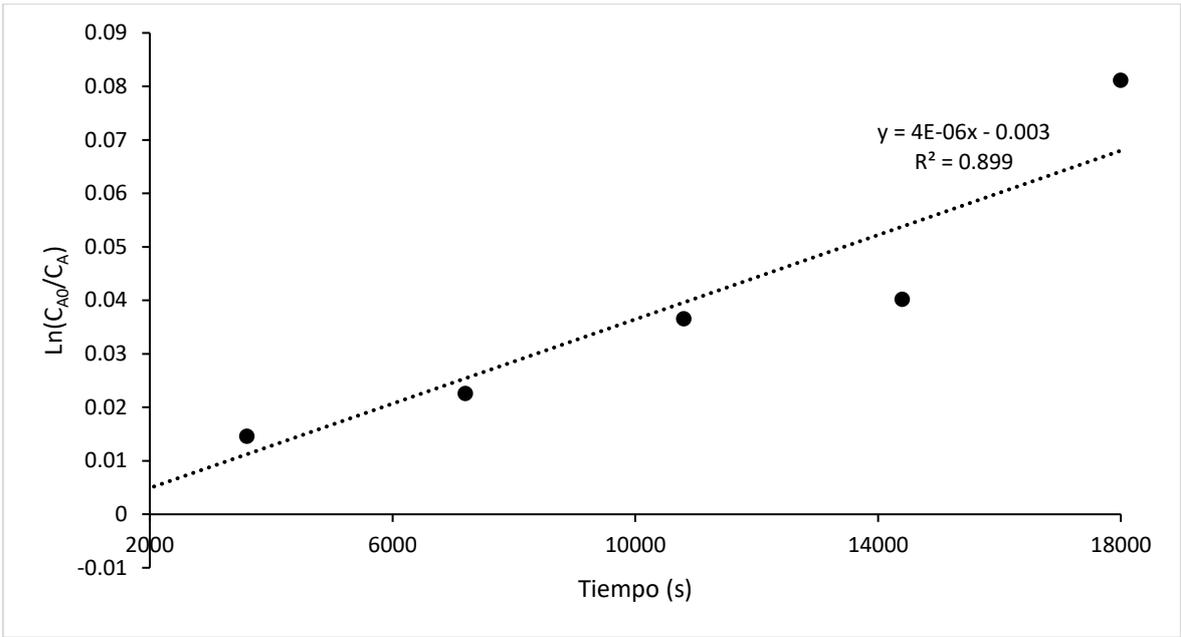


Figura 15B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tripalmitina a 55°C.

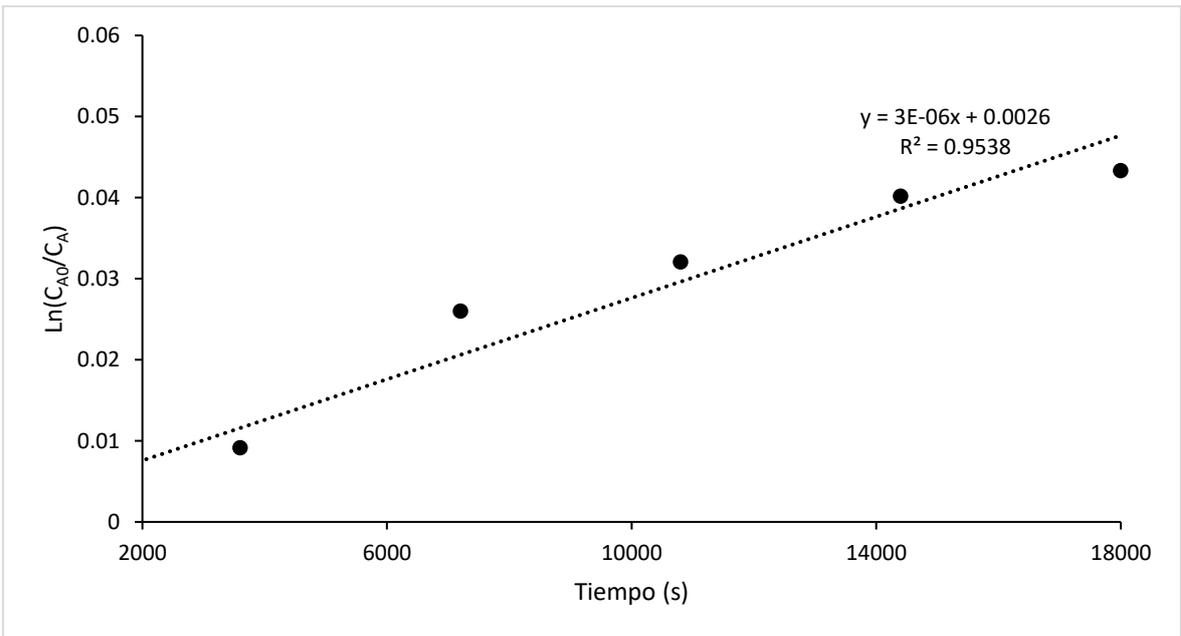


Figura 16B. Gráfico cinético de orden uno para transesterificación de Tripalmitina a 55°C.