



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE
TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR
DE ACEITE DE CÁRTAMO CON METANOL UTILIZANDO COMO
CATALIZADOR $\text{Na}_2\text{O}/\text{NAX}$ ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
RUTH GARCÍA MORALES

DIRECTOR DE TESIS:
Dra. Sandra Luz Martínez Vargas

ASESOR ADJUNTO:
Dra. Rubí Romero Romero



TOLUCA DE LERDO, MÉXICO

OCTUBRE DE 2013



Toluca, México, 30 de agosto de 2013

P. I.Q. RUTH GARCÍA MORALES
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad **TESIS**, estará formado por:

Dr. ARMANDO RAMÍREZ SERRANO
PRESIDENTE

Dra. SANDRA LUZ MARTÍNEZ VARGAS
VOCAL

Dra. REYNA NATIVIDAD RANGEL
SECRETARIO

M. en C. JOSÉ FRANCISCO BARRERA PICHARDO
SUPLENTE

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"

M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA



U. A. E. M.
FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCION

C.c.p. Expediente
c.c.p. Archivo.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por haberme dado la vida y por todos los consejos que me han estado dando cada día de mí existir. Gracias papá y mamá por permitirme estudiar una carrera que será para mi futuro.

A mis hermanos Víctor y Abraham, por el apoyo incondicional que siempre me han brindado para motivarme a seguir adelante.

A la Dra. Sandra Luz y la Dra. Rubí por su tiempo, dedicación y aportación que permitieron alcanzar los objetivos de este trabajo.

Al Dr. Armando y la Dra. Reyna por la crítica y aportación al presente trabajo.

A mis compañeros del laboratorio Nadia, Gabriel, Ale, Michel, Lalo, Lulú, Ever, Arianna, Lupita y Eliazim por su apoyo y por todos los momentos de convivencia que me han brindado.

ÍNDICE

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	V
RESUMEN	VI
INTRODUCCIÓN	VII
1. ANTECEDENTES	1
1.1 DEFINICIÓN DE BIODIESEL	2
1.2 PROPIEDADES DE BIODIESEL	3
1.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL.	6
1.3.1 Dilución.	6
1.3.2 Microemulsificación.....	6
1.3.3 Pirólisis	6
1.3.4 Transesterificación	7
1.4 CATÁLISIS	8
1.4.1 Catálisis Ácida.....	9
a) Catálisis ácida homogénea.....	9
b) Catálisis ácida heterogénea	10
1.4.2 Catálisis Básica	10
a) Catálisis básica homogénea	10
b) Catálisis básica heterogénea.....	11
c) Zeolita.....	11
1.4.3 Catálisis enzimática	12
1.5 ACEITES VEGETALES.....	12
1.5.1 Aceite de cártamo	13
a) Propiedades físicas y químicas del aceite de cártamo.....	14
b) Producción y aplicaciones del aceite de cártamo	15
1.6 CINÉTICA QUÍMICA DE REACCIÓN	16
1.6.1 Cinética química	16
1.7 CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES.....	17
1.7.1 Variables que afectan la velocidad de reacción.....	18
1.8 DEFINICIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	19
1.9 MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN.	19
1.9.1 Etapas para analizar datos de velocidad	20
1.9.2 Método diferencial	20

1.9.2 Método de exceso.....	21
a) Método gráfico.	22
b) Método numérico.	23
c) Ajuste de polinomios.	23
1.9.3 Método integral	24
1.9.4 Método de velocidades iniciales.....	25
1.9.5 Método de mínimos cuadrados linealizado.....	26
1.10 ORDEN DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DE BIODIESEL.....	27
2. METODOLOGÍA.....	30
2.1 REACTIVOS	31
2.2 MATERIAL	31
2.2.1 Material de laboratorio.....	31
2.2.2 Material de uso específico.	32
2.2.3 Equipo.	32
2.3 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	32
2.3.1 Tratamiento térmico de la zeolita NaX	32
2.3.2 Impregnación.	33
2.3.3 Calcinación	33
2.3.4 Propiedades básicas del catalizador	33
2.3.5 Difracción de rayos X (XRD).....	34
2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Mapeo Químico y Energía Dispersa de Rayos X (EDS).....	34
2.4 REACCIÓN.	35
2.4.1 Sistema de reacción.	35
2.5 TOMA DE MUESTRAS PARA LA OBTENCIÓN DE DATOS PARA LA CINÉTICA DE REACCIÓN	36
2.6 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN PARA EL BIODIESEL.	37
2.6.1 Determinación del contenido de ésteres metílicos.	37
2.6.2 Medida de la viscosidad cinemática.	38
2.6.3 Determinación del índice de acidez.	38
2.6.4 Determinación del contenido de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos.	38
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	39
3.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADOR.....	40
3.1.1 Microscopía Electrónica de barrido	40
3.1.2 Difracción de Rayos X.....	43
3.1.3 Propiedades básicas del catalizador	43
3.2 CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL.....	44
3.2.1 Índice de acidez.....	44
3.2.2 Viscosidad cinemática	45
3.2.3 Contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos	46
3.2.4 Contenido de Triglicéridos, Diglicéridos y Monoglicéridos.....	46

3.3 CINÉTICA DE REACCIÓN.....	47
4. CONCLUSIONES	60
5. ANEXOS.....	62
5. ANEXOS.....	63
ANEXO A. CROMATOGRAMA DEL CONTENIDO DE ÉSTERES METÁLICOS PARA LA RELACIÓN 12:1.....	63
ANEXO B. CROMATOGRAMA DEL CONTENIDO DE TRI-DI Y MONOGLICÉRIDOS A LOS 10 MINUTOS (12:1).....	64
ANEXO C. CROMATOGRAMA DEL CONTENIDO DE TRI-DI Y MONOGLICÉRIDOS A LOS 50 MINUTOS (12:1).....	65
ANEXO D. CROMATOGRAMA DEL CONTENIDO DE TRI-DI Y MONOGLICÉRIDOS A LOS 180 MINUTOS (12:1)	66
ANEXO E. FÓRMULAS.....	67
6. REFERENCIAS.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Estequiometría de la reacción de esterificación [5].....	7
Figura 1. 2. Estructura de la zeolita Faujasita X (NaX) [15].....	12
Figura 1. 3. Planta de cártamo [17].....	14
Figura 1. 4. Producción media regional de cártamo (kg/ha).....	15
Figura 2. 1. Arreglo experimental empleado en la reacción de transesterificación	35
Figura 2. 2. Decantación de biodiesel.....	36
Figura 3. 1. MEB de zeolita (NaX) y sus respectivos porcentajes en masa y atómico respecto a cada elemento presente en la muestra.	40
Figura 3. 2. MEB de catalizador (Na ₂ O/ NaX) y sus respectivos porcentajes en masa y atómico respecto a cada elemento presente en la muestra.....	41
Figura 3. 3. (a) Zeolita patrón sin impregnar y (b) Na ₂ O-4.5/NaX a 5 kV, SS50, x1800.....	42
Figura 3. 4. (a) Zeolita patrón sin impregnar y (b) Na ₂ O-4.5/NaX a 5 kV, SS50, x1500.....	42
Figura 3. 5. Espectro de Difracción de Rayos X para zeolita patrón sin impregnar (NaX) (color negro), zeolita impregnada al 4.5% (Na ₂ O-4.5/NaX) (color rojo y azul).	43
Figura 3. 6. Gráficos de residuales para los casos 2, 4, 6 y 8 para la relación molar metanol: aceite de cártamo 12:1.....	53
Figura 3. 7. Distribución de los datos experimentales con respecto a la ecuación (3.17) para la relación molar metanol: aceite 12:1.....	54
Figura 3. 8. Gráficos de residuales para los casos 2, 4, 6 y 8 para la relación molar metanol: aceite de cártamo 9:1.....	55
Figura 3. 9. Distribución de los datos experimentales con respecto a la ecuación (3.17) para la relación molar metanol: aceite 9:1.....	56
Figura 3. 10. Gráficos de residuales para los casos 4, 6 y 8 para la relación molar metanol: aceite de cártamo 6:1.....	57
Figura 3. 11. Distribución de los datos experimentales con respecto a la ecuación (3.17) para la relación molar metanol: aceite 6:1.....	58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1. <i>Propiedades del biodiesel. [3]</i>	4
Tabla 1. 2. <i>Principales aceites y grasas para la producción de biodiesel. [16]</i>	13
Tabla 1. 3. <i>Composición química del aceite de cártamo [18]</i>	14
Tabla 1. 4. <i>Propiedades físicas y químicas del aceite de cártamo. [17]</i>	15
Tabla 1. 5. <i>Clasificación de las reacciones químicas empleada en el diseño de reactores. [12]</i>	18
Tabla 1. 6. <i>Definiciones de la velocidad de reacción [13]</i>	19
Tabla 1. 7. <i>Ordenes de reacción para la síntesis de biodiesel a partir de catalizadores heterogéneos. ...</i>	28
Tabla 1. 8. <i>Ordenes de reacción para la síntesis de biodiesel a partir de catalizadores homogéneos.....</i>	29
Tabla 2. 1. <i>Indicador para la fuerza básica del catalizador.</i>	34
Tabla 2. 2. <i>Tiempos de muestreo.....</i>	37
Tabla 3. 1. <i>Cambio de coloración del catalizador Na_2O-4.5/NaX</i>	44
Tabla 3. 2. <i>Índice de acidez para las diferentes relaciones molares Metanol/Aceite.....</i>	45
Tabla 3. 3. <i>Viscosidad cinemática para las diferentes relaciones molares.....</i>	45
Tabla 3. 4. <i>Porcentaje en masa de contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos para las diferentes relaciones molares.</i>	46
Tabla 3. 5. <i>Porcentaje en masa de contenido de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos para las diferentes relaciones molares.</i>	47
Tabla 3. 6. <i>Tabla estequiométrica para la reacción de transesterificación de metanol con aceite de cártamo.....</i>	49
Tabla 3. 7. <i>Ecuaciones lineales respecto a cada caso supuesto.</i>	50
Tabla 3. 8. <i>Datos iniciales para cada relación molar.....</i>	51
Tabla 3. 9. <i>Datos de concentración y conversión de triglicéridos a diferentes tiempos en función de la relación molar metanol: aceite.</i>	51
Tabla 3. 10. <i>Valores de R^2 y de la constante de velocidad de reacción para relación molar metanol: aceite 12:1.....</i>	52
Tabla 3. 11. <i>Valores de R^2 y de la constante de velocidad de reacción para relación molar metanol: aceite 9:1.....</i>	54
Tabla 3. 12. <i>Valores de R^2 y de la constante de velocidad de reacción para relación molar metanol: aceite 6:1</i>	56

RESUMEN

El biodiesel está constituido por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga producidos a partir de aceites vegetales y grasas animales, siendo la colza, el girasol y la soja las materias primas más utilizadas para este fin. El método convencional para la obtención de biodiesel, es la transesterificación de aceites vegetales y un alcohol, utilizando catalizadores homogéneos como NaOH y KOH sin embargo, este sistema necesita grandes cantidades de agua para la purificación del biodiesel, por lo que no es considerado un método medioambientalmente amigable. Por ello, en los últimos años se han desarrollado sistemas heterogéneos para la reacción de transesterificación ya que estos no requieren de grandes cantidades de agua para lavar los productos. De estos a nivel laboratorio, el catalizador $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaX}$ se ha utilizado en la transesterificación del aceite de girasol con metanol alcanzando un porcentaje alto de ésteres metílicos ($> 95\%$), a condiciones moderadas de operación. Por lo anterior, se considera a este catalizador como una opción para trabajar a nivel de planta piloto. Para escalar dicho proceso es necesario conocer la cinética de la reacción, ya que a partir de esta es posible establecer parámetros para el diseño del reactor, determinar el tiempo de reacción y las condiciones de operación.

El objetivo del presente trabajo fue obtener la cinética de la reacción de transesterificación en un sistema heterogéneo básico para la obtención de biodiesel a partir de aceite de cártamo con metanol utilizando como catalizador $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaX}$. Se trabajó a condiciones moderadas de operación (60°C y presión atmosférica) con tres relaciones molares alcohol: aceite 12:1, 9:1 y 6:1 con un 10% en peso de catalizador respecto al peso del aceite, con 4.5% de sodio. Para determinar la cinética de reacción se empleó el método integral, de manera que se obtuvieron muestras a diferentes tiempos de la reacción para después ser monitoreadas en cromatografía de gases y obtener su contenido de porcentaje de triglicéridos de acuerdo con la Norma Europea UNE-EN 14105, los órdenes de reacción global obtenidos para cada relación (12:1, 9:1 y 6:1) fueron de tercer orden con una constante de velocidad de 2×10^{-5} , 1×10^{-5} y $3 \times 10^{-5} \text{ L}^3/\text{mol}^2 \cdot (\text{gr}^{-1}\text{cat. min}^{-1})$, respectivamente.

INTRODUCCIÓN

Actualmente sabemos que los combustibles fósiles se están agotando, por lo cual es necesario desarrollar nuevos combustibles, que se obtengan a partir de materias primas renovables. Los biocombustibles son una fuente alternativa de energía, de estos el biodiesel ha sido visto como un combustible del futuro. Como se citó en el apartado anterior, el objetivo de este trabajo fue determinar el orden de reacción de la reacción de transesterificación de aceite de cártamo con metanol, empleando $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaX}$ como catalizador heterogéneo básico para la obtención de biodiesel.

Este documento está integrado por cinco capítulos, en el primero, Antecedentes se incluyen conceptos básicos sobre el biodiesel como lo son sus propiedades y métodos de obtención; además, se describen los distintos tipos de catalizadores utilizados para la reacción de transesterificación a partir de aceite vegetal y un alcohol; se concluye este capítulo con conceptos de cinética de reacción. En el segundo capítulo se incluye la metodología seguida en este trabajo, se inicia con listar el material, reactivos y equipos que fueron utilizados, así como la descripción del método de preparación del catalizador y las condiciones de la reacción de transesterificación. Se incluye el método para la toma de muestras para determinar el orden de la reacción y por último, se explican los métodos empleados para caracterizar el biodiesel obtenido: contenido de ésteres metílicos, índice de acidez, viscosidad cinemática y contenido de triglicéridos.

En el capítulo tres se reportan y analizan los resultados alcanzados de la caracterización del catalizador, del biodiesel obtenido y del muestreo para la obtención de la cinética de reacción a partir de las diferentes relaciones molares metanol: aceite de cártamo. Posteriormente en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones a las que se llegaron de acuerdo a los resultados obtenidos para la cinética de reacción. Al final del presente trabajo se presentan como anexos ejemplos de cromatogramas tanto del contenido de ésteres metílicos como para el contenido de triglicéridos y expresiones aplicadas así como las diferentes referencias consultadas para la elaboración del mismo.

1. ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

Actualmente es necesario desarrollar nuevos combustibles, que se obtengan a partir de materias primas renovables y que sean medio ambientalmente amigables. En este sentido los biocombustibles son una fuente alternativa de energía y de estos el biodiesel ahora reconocido como “combustible verde”, presenta varias ventajas ambientales sobre el diésel convencional, por ello ha sido visto como un combustible del futuro. [1]

El antecedente del biodiesel se remonta a inicios de 1900, donde se utilizaban aceites vegetales como combustibles para máquinas de combustión interna; sin embargo, el principal problema que se presentó es que los aceites muestran una viscosidad de diez a veinte veces mayor que el diésel, lo que ocasionó problemas en los motores. A partir de esta situación se inician estudios para disminuir la viscosidad de los aceites vegetales, y en este sentido la reacción de transesterificación permite disminuir la viscosidad del aceite. Actualmente la reacción de transesterificación es el método más utilizado en la producción de biodiesel, y ha dado como resultado que actualmente varios países como Austria, República Checa, Alemania, Francia, Italia, España, Estados Unidos y Eslovaquia consuman este biocombustible, de hecho el uso comercial de biodiesel como sustituto de diésel comenzó en Europa a finales de 1980. [2,3]

1.1 Definición de Biodiesel

De acuerdo a la American Society for Testing and Materials (ASTM) el biodiesel está formado por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga ($R-COOCH_3$) producidos a partir de aceites vegetales y grasas animales siendo la colza, el girasol y la soya las materias primas más utilizadas para este fin. [4] El biodiesel presenta ventajas con respecto al diésel, entre las que destacan:

- Es un combustible renovable, biodegradable y no tóxico.
- Crea bajas emisiones de CO , SO_x y NO_x
- Tiende a tener un mejor efecto de lubricación en los motores

Por otra parte, los beneficios ambientales aumentan si tenemos en cuenta la producción agrícola actual y la industria de biocombustibles en comparación con la producción de diésel. Por ejemplo el biodiesel de soya libera aproximadamente un 41% menos de gases de efecto invernadero que el diésel debido al consumo de menor energía de las instalaciones. [4]

Una de las principales desventajas de la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales es el alto costo de éstos, en comparación con la materia prima del combustible diésel basado en fósiles. El biodiesel tiene una estabilidad de oxidación más bajo, en comparación con el diésel de petróleo porque el biodiesel tiene alto contenido de esteres metílicos insaturados, especialmente esteres de metilo poli-insaturados que pueden ser fácilmente oxidables tales como ácidos linoléico y linolénico, los cuales conducen a la formación de compuestos tales como ácidos, aldehídos, ésteres, cetonas, alcoholes y peróxidos. Estos productos no sólo afectan a las propiedades del biodiesel, sino que también pueden llevar a problemas de funcionamiento del motor. [3,5]

1.2 Propiedades de biodiesel

Las propiedades del biodiesel sintetizado a partir de aceites vegetales, son prácticamente las mismas que las del diésel, en la Tabla 1.1 se listan éstas y el método que se utiliza para su determinación de acuerdo a la Norma UNE 14214. Las propiedades que se consideran para que el biodiesel sea un combustible de calidad son: contenido en ésteres, viscosidad cinemática, índice de acidez y contenido de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. [1, 3, 6]

El contenido de ésteres es la propiedad más importante de acuerdo con la norma antes citada, ya que dicho valor representa el porcentaje de biodiesel. El método de referencia europeo para la determinación del contenido de ésteres de metilo EN 14103 implica el uso de cromatografía capilar de gases sobre fases estacionarias polares, aplicando calibración interna con heptadecanoato de metilo y detección a través de ionización de llama. [1]

Tabla 1. 1. Propiedades del biodiesel. [3]

Propiedad	Unidad	Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	
Contenido en ésteres	% (m/m)	96,5		EN 14103
Densidad a 15°C	Kg/m ²	860		EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,50	5,0	EN ISO 3104
Punto de Inflamación	°C	120		EN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Residuo de carbón (en 10% de residuo destilado)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Índice de cetona		51,0		EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3897
Contenido de Agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre	Clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación 110°C	Horas	6,0	-	EN 14112
Índice de ácido	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Índice de yodo	g de yodo/100g		120	EN 14111
Ester de metilo de ácido linoléico	% (m/m)		12,0	EN 14103
Esteres de metilo poli-insaturadas (>= a 4 dobles enlaces)	% (m/m)		1	
Contenido de metanol	% (m/m)		0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)		0,80	EN 14105
Contenido de diglicéridos	% (m/m)		0,20	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)		0,20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)		0,25	EN 14105
Contenido de fósforo	mg/kg		10,0	EN 14107

Respecto a las otras propiedades, como ya se mencionó el valor de la viscosidad del biocombustible debe de ser lo más cercano a la viscosidad del diésel de origen fósil, para poder evitar pérdidas debidas a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector. Además, también se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores, y en las características del sistema de inyección. La viscosidad cinemática del biodiesel representa la característica propia del líquido desechando las fuerzas que genera su movimiento, obteniéndose a través del cociente entre la viscosidad absoluta y la densidad del producto, su unidad es el centistoke (cm²/seg). [6, 7]

Es importante mencionar que el contenido de ésteres metílicos en el biodiesel, además de determinarse por cromatografía y espectroscopia, también se puede calcular por medio de correlaciones experimentales obtenidas de diferentes aceites vegetales tomando como base el valor de la viscosidad cinemática del biodiesel, el porcentaje de ester es metílicos calculado es bastante cercano al determinado por los otros métodos -una diferencia menor al 5%-. [8]

En cuanto al contenido de metanol, de acuerdo con la norma europea EN 14214 no debe exceder 0.20% (m/m); sin embargo, el metanol que está contenido en el biodiesel es removido por destilación en este trabajo. [2]

El índice de ácidos grasos es uno de los parámetros que determina la viabilidad del proceso de transesterificación del aceite vegetal debido a que el valor de acidez guarda una relación directa con el grado de conversión. [2]

El valor ácido es la medida de ácidos minerales y ácidos grasos libres contenidos en una muestra de biodiesel, este es expresado en mg KOH requeridos para neutralizar 1g de ésteres metílicos de ácidos grasos. [2]

El punto de inflamación es un parámetro que generalmente se determina para satisfacer temas legales de seguridad. También es útil para conocer si existe una cantidad excesiva de alcohol en el proceso de obtención. [9]

En particular, el contenido de triglicéridos es importante debido a que la concentración de estos presentes en una muestra, es posible obtener la cinética de reacción. La medición del contenido de dichos compuestos se realiza con base a la norma europea EN 14105 en la cual se emplea una cromatografía capilar de gases sobre fases estacionarias polares, aplicando calibración interna con heptano y detección a través de ionización de llama. [10]

1.3 Métodos de obtención de biodiesel.

Como se citó antes, para poder utilizar aceites de origen vegetal como combustibles de motores diésel es necesario disminuir su viscosidad, para ello se han realizado estudios de diferentes técnicas como dilución, microemulsión, pirólisis y transesterificación [11,12]. A continuación se incluye una breve descripción de cada método de obtención.

1.3.1 Dilución.

Si bien la dilución no es un método de obtención de biodiesel, se utiliza frecuentemente para preparar mezclas de éste con diésel o bien de aceites con diésel. Los aceites vegetales pueden ser utilizados con la técnica de modificación por dilución como un combustible diésel alternativo, donde el 25% en peso corresponde a aceite vegetal y el 75% a diésel; sin embargo, los resultados de esta mezcla no son satisfactorios para el uso a largo plazo en un motor de inyección. Es frecuente el uso de mezclas 20/80 biodiesel/diésel, para uso en motores de ignición interna, el uso de estas mezclas no afecta el funcionamiento de éstos. [10]

1.3.2 Microemulsificación

La formación de microemulsiones es una de las cuatro posibles soluciones para reducir el problema de la viscosidad del aceite vegetal; sin embargo, son dispersiones de aceite, agua, tensioactivos y/o co-tensioactivo y la principal desventaja de utilizar este método para la obtención de biodiesel es que su uso a largo plazo presenta un alto porcentaje de residuos carbonosos y una incompleta combustión. [10]

1.3.3 Pirólisis

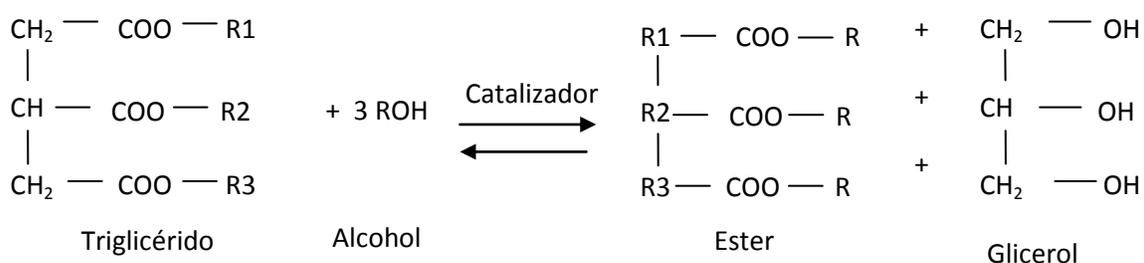
La pirólisis consiste en la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor (300 a 900°C) y en ausencia de un medio oxidante. Los productos de pirólisis son gases (combustible gaseoso de bajo o medio poder calórico), líquidos (bio-oil) y residuo carbonoso cuyas cantidades relativas dependen de las propiedades de la biomasa a tratar y de los parámetros de

operación del equipo. Aceites vegetales que han sido probados con este proceso dan como resultado un biodiesel con una viscosidad mayor a la indicada en la norma. [10,11]

1.3.4 Transesterificación

Como se citó antes, el método utilizado comercialmente para la obtención de biodiesel es la transesterificación, también llamada alcoholólisis. Se basa en la reacción de moléculas de triglicéridos -el número de átomos de las cadenas está comprendido entre 15 y 23, siendo el más habitual de 18-, con alcoholes de bajo peso molecular -metanol, etanol, propanol, butanol principalmente-, para producir ésteres y glicerina, esta última puede ser utilizada en la industria de cosméticos, de alimentos, de farmacia, etc. [10]

La reacción de transesterificación se desarrolla en una proporción molar de alcohol a triglicérido de 3 a 1, reaccionando en la alcoholólisis 1 mol de triglicérido con 3 moles de alcohol y se añade una cantidad adicional de alcohol para desplazar la reacción hacia la formación del éster metílico (Ver Figura 1.1). El triglicérido es el principal componente del aceite vegetal o la grasa animal. Además, la formación de la base de la glicerina, inmisible con los ésteres metílicos, juega un papel importante en el desplazamiento de la reacción hacia la derecha, alcanzándose conversiones cercanas al 100%. [2]



R1, R2 y R3. Cadenas de carbonos de ácidos grasos.

R. Grupo alquilo del alcohol.

Figura 1. 1. Estequiometría de la reacción de esterificación [5].

En la reacción de transesterificación se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final, ya que sin él no sería posible esta reacción a condiciones moderadas de operación. Por otra parte, el alcohol comúnmente utilizado para la transesterificación es el metanol porque tiene un bajo peso molecular, es más económico que otros alcoholes que se han probado en esta reacción y además por su bajo punto de ebullición. Por otro lado, las propiedades físicas y químicas del metanol -carácter polar y su tamaño de molécula- favorecen tiempos cortos de reacción (alta reactividad), si se compara con el etanol en condiciones similares de reacción. La desventaja del uso de metanol es que éste se obtiene a partir de combustibles fósiles, mientras que el etanol se obtiene de fuentes renovables además de ser menos tóxico que el alcohol metílico. [2]

Cabe hacer mención que generalmente se utilizan el metanol y el etanol, porque la reacción de transesterificación se puede llevar a condiciones moderadas de temperatura de reacción (cercana a la temperatura de ebullición del alcohol, aproximadamente 60 °C) y con las relaciones molares alcohol: aceite más bajas reportadas (6:1 hasta 15:1), en sistemas homogéneos. [2]

1.4 Catálisis

Se define a la catálisis como el estudio de la velocidad en una reacción química donde participa una sustancia llamada catalizador. El desarrollo y uso de catalizadores se considera una parte importante dentro de la búsqueda de nuevas formas de incrementar el rendimiento del producto en este caso en biodiesel. [13]

Básicamente la transesterificación de triglicéridos se produce en ausencia de catalizadores siempre y cuando las condiciones de presión y temperatura sean lo suficientemente altas. Se han reportado resultados de una conversión del 85% en peso de ésteres para la metanólisis de aceite de soya en ausencia de catalizador a 235°C y 62 bar con un tiempo de reacción de 10 horas. La ventaja de no utilizar catalizador en la reacción de transesterificación es que se obtiene una alta pureza de ésteres y glicerina que no contiene jabón; sin embargo, el costo de dicho proceso no lo hace atractivo a nivel industrial. [1,12]

Generalmente para conseguir rendimientos altos de ésteres bajo condiciones moderadas de reacción, la producción de biodiesel se realiza en presencia de algún tipo de catalizador incluyendo material alcalino o ácido. [11]

Para la reacción de transesterificación los catalizadores pueden ser básicos heterogéneos (MgO, CaO, Na/NaOH/Al₂O₃), básicos homogéneos (KOH, NaOH), ácidos homogéneos (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄), ácidos heterogéneos (Zeolitas, Resinas Sulfónicas, SO₄/ZrO₂, WO₃/ZrO₂), o enzimáticos (Lipasas: Candida, Penicillium, Pseudomonas). Cuando se utiliza un catalizador ácido se requieren condiciones de temperaturas elevadas y tiempos de reacción largos (entre 70 y 250°C durante 10 horas o más) comparados con las condiciones de operación en sistemas homogéneos (entre 40 y 60°C durante 3 horas o más). Cabe hacer mención que actualmente en la producción de biodiesel a nivel industrial se utilizan catalizadores homogéneos (NaOH), siendo la etapa de purificación poco amigable con el ambiente y costosa por la cantidad de agua que se requiere. [2]

1.4.1 Catálisis Ácida

La catálisis ácida ofrece la ventaja de que se pueden obtener ésteres a partir de los ácidos grasos libres contenidos en aceites y grasas, siempre y cuando la materia prima para la transesterificación tenga un alto índice de acidez, como lo es el caso del aceite de palma y los aceites usados (0.7 mgKOH/g). Una desventaja de esta catálisis para la reacción de transesterificación es mucho más lenta (hasta 400 veces más lenta) que si es catalizada por bases, además requiere mayores temperaturas, presiones y cantidades de alcohol. [2]

a) Catálisis ácida homogénea

El ácido sulfúrico concentrado es uno de los catalizadores más frecuentemente citado para la reacción de transesterificación, debido a que tiene como ventajas su bajo precio y su higroscopicidad, lo cual es importante para la esterificación de ácidos grasos libres y su principal desventaja es que es muy corrosivo y también puede causar una coloración oscura en el producto éster. [2]

b) Catálisis ácida heterogénea

Entre los catalizadores ácidos heterogéneos más frecuentemente citados para la reacción de alcoholisis están las resinas de intercambio iónico y fosfatos de metales, los cuales dan rendimientos satisfactorios, < 95% de biodiesel, sin embargo, se requieren de altas temperaturas (70 a 200°C) y tiempos de reacción de varias horas (8 a 24 horas), por lo que no son atractivos para la producción comercial de biodiesel. [2]

1.4.2 Catálisis Básica

La catálisis básica es la más comúnmente usada para la producción de biodiesel. La principal ventaja en comparación con la catálisis ácida son las altas conversiones obtenidas en tiempos de reacción más cortos (1 y 3 horas). Además, los catalizadores básicos son menos corrosivos para los equipos industriales. La reacción de transesterificación con catalizadores básicos requieren menores cantidades de alcohol (relaciones molares 6:1 a 15:1 metanol: aceite) lo que favorece a diseñar reactores más pequeños si se comparan con los catalizadores ácidos. [2]

a) Catálisis básica homogénea

En la actualidad este tipo de catálisis es empleada en la mayoría de los procesos de producción de biodiesel. Para la obtención del anión alcóxido se disuelve un alcoholato en el alcohol, de esta manera se hace reaccionar el alcohol puro con un hidróxido alcalino o metóxidos (KOH, NaOH, CH₃ONa, CH₃OK, LiOH). Cuando el hidróxido alcalino es disuelto en el alcohol, se obtiene una solución que contiene iones hidróxidos y alcóxidos en equilibrio. La concentración de los iones alcóxidos formados depende de la concentración del catalizador, el valor de pK del respectivo alcohol y el contenido de agua en la reacción. Cabe hacer mención que la concentración óptima de catalizador homogéneo básico oscila de entre 0.5 a 1% del peso del aceite, también se ha comprobado que concentraciones mayores aumentan la solubilidad de ésteres metílicos en la fase glicerina. Aunque los tradicionales catalizadores homogéneos tienen una serie de ventajas, también presentan algunos inconvenientes, no pueden ser reutilizables e incluso, los residuos del catalizador tienen que ser eliminados del biodiesel, lo cual requiere varios pasos de lavado, para lo que se requiere de grandes cantidades de agua, y como ya se

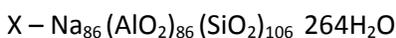
mencionó esto los hace poco amigables con el ambiente, y como consecuencia se genera un incremento de los costos de producción. [2]

b) Catálisis básica heterogénea

Actualmente se han desarrollado diferentes trabajos para la síntesis de catalizadores heterogéneos, por las ventajas que presentan respecto a los homogéneos, por ejemplo los catalizadores heterogéneos pueden ser recuperados por decantación o filtración y no se requieren tantas etapas de lavado para eliminar el catalizador del producto. Los catalizadores más citados son los carbonatos, los óxidos alcalinos y los alcalinotérreos (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CaO , SrO , BaO). También se han desarrollado catalizadores bifuncionales, en el que tanto en el soporte como en la fase soportada actúan en diferentes pasos elementales de la reacción química, siguiendo esquemas catalíticos diferentes; de estos sobresalen $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cs/NaX , K-ETS10, CsK-ETS10, $\text{Sr}(\text{NO}_3)/\text{ZnO}$, CaO/LiNO_3 , entre otros. [14]

c) Zeolita

Para una reacción que requiere de un catalizador básico, la zeolita faujasita (NaX), es uno de los soportes más utilizado por su carácter débilmente básico y un tamaño de poro de 7.4 Å, lo que permite la accesibilidad a los centros básicos. En este tipo de zeolita los centros básicos de la estructura son los oxígenos de la superficie de los tetraedros $(\text{AlO}_4)^-$. Estos oxígenos son accesibles en estructuras abiertas, formadas por anillos de 10 y 12 lados, debido a que ocupan posiciones fijas en la red, donde la estructura cúbica de esta zeolita está constituida por celdas elementales de cerca de 192 tetraedros $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$. La zeolita NaX es estable y rígida, cerca del 50% de su volumen es espacio vacío. Ese espacio es el que se llena de agua cuando la zeolita se encuentra en contacto con el ambiente. Su composición es la siguiente:



Las propiedades más importantes de la zeolita NaX, que justifican su empleo como catalizador son: estructura química y cristalina bien definida, distribución de poro uniforme, - que define su alta selectividad-, elevada superficie interna y buena estabilidad térmica y su elevada capacidad de adsorción e intercambio iónico (ver Figura 1.2). [15]

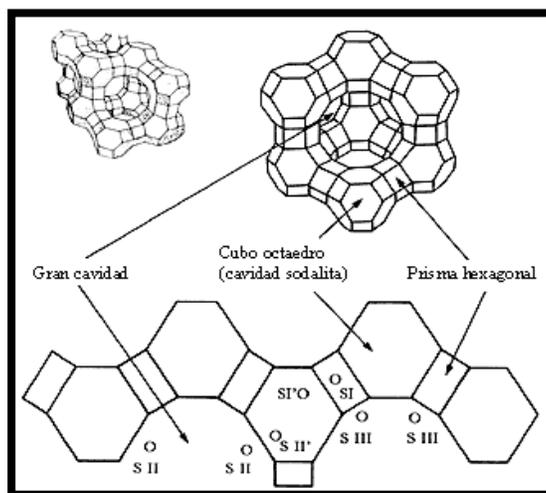


Figura 1. 2. Estructura de la zeolita Faujasita X (NaX) [15]

1.4.3 Catálisis enzimática

Además de los catalizadores inorgánicos u organometálicos presentados, cabe hacer mención el uso de las lipasas de diferentes microorganismos dentro del tema de producción de biodiesel. Las lipasas son enzimas que catalizan la síntesis de enlaces éster en los ésteres de glicerol. Sin embargo, las reacciones de transesterificación con lipasas como catalizador también tiene una serie de desventajas, ya que comparándolo con un catalizador básico, la eficiencia de la reacción tiende a ser pobre, además la catálisis enzimática necesita tiempos de reacción más largos y concentraciones de catalizador elevadas situación que no conviene porque este tiene un precio alto. [2]

1.5 Aceites vegetales

Los ácidos grasos que conforman los triglicéridos varían según el tipo de aceite (aceites vegetales de semillas, aceites vegetales de final de campaña, aceites modificados genéticamente,

aceites vegetales alternativos y aceites de fritura usados) y grasas animales, de estas últimas la más utilizada ha sido la grasa de pollo. Generalmente los triglicéridos están formados por ácidos carboxílicos lineales de entre 6 y 22 carbonos (ácidos linoleico, láurico, caproico, palmitoleico, mistérico, oleico, esteárico, entre otros), que pueden contener dobles enlaces en su cadena. La solubilidad en agua disminuye con el incremento del número de carbonos del ácido carboxílico y al disminuir el número de enlaces dobles. En la Tabla 1.2 se listan los principales aceites y grasas para la producción de biodiesel. [16]

Tabla 1. 2. Principales aceites y grasas para la producción de biodiesel. [16]

Aceites convencionales	Aceites vegetales alternos	Otras fuentes
Girasol	Brassica carinata	Aceite de semillas modificadas genéticamente
Colza	Cynara curdunculus	Grasas animales: grasa de gallina, sebo de res
Coco	Camelina sativa	Aceites de microalgas
Soya	Crambe abyssinica	Aceite de producciones microbianas
Palma	Pogianus	Aceites de fritura

1.5.1 Aceite de cártamo

Como se mencionó anteriormente el aceite vegetal utilizado para la producción de biodiesel en el presente trabajo es el aceite de cártamo también conocido como alazor, azafrancillo de México, azafranillo, azafrán, azafrán bastardo, azafrán de moriscos, azafrán romí, azafrán romi, azafrán romin, cardo aceitero, cártamo cultivado, cártamo doméstico, hierba-papagayo, macuca, simiente de papagayo, simiente de papagayos, es una planta que aunque originalmente era cultivada por sus flores (usadas como colorante), hoy en día se cultiva principalmente por sus semillas, de las cuales se extrae un aceite vegetal comestible. [17]

Las plantas de cártamo alcanzan una altura de 30 a 150 cm, con cabezas florales globulares y comúnmente, de colores brillantes amarillo, naranja o rojo (ver Figura 1.2), floreciendo en pleno verano. Cada rama trae de uno a cinco capítulos con 15 a 20 semillas en cada uno. Son muy resistentes a la sequía y bastante susceptibles a las heladas. [17]



Figura 1. 3. *Planta de cártamo [17]*

a) Propiedades físicas y químicas del aceite de cártamo

El aceite de cártamo tiene un peso molecular de 870.5 g/gmol, el aceite que se usó en el presente trabajo es alto en cuanto a su contenido de ácido oleico como se ve en la Tabla 1.3 donde se muestra su composición. [18]

Tabla 1. 3 . *Composición química del aceite de cártamo [18]*

Ácido graso	Composición másica (%)
Palmítico 16:0	7
Esteárico 18:0	2
Oleico 18:1	78
Linoleico 18:2	13

Mientras que el contenido de ácidos grasos libres y el contenido de humedad de cualquier aceite tienen influencia en la eficiencia de la reacción de transesterificación, debido a que el aceite debe ser prácticamente anhidro; es decir, el contenido de agua debe estar por debajo del 0.8%, porque la humedad causa saponificación o formación de jabón y se corre el riesgo de que este jabón consuma el catalizador reduciendo la eficiencia en la reacción de transesterificación. En algunos casos aumenta la

viscosidad formando geles y reduciendo la posibilidad de separar la fracción alcohólica. En la Tabla 1.3 se dan a conocer las propiedades físico-químicas del aceite de cártamo. [17,19]

Tabla 1. 4. *Propiedades físicas y químicas del aceite de cártamo. [17]*

Propiedad	Valor y/o descripción
Forma	Líquida
Color	Amarillo pálido
Olor	Característico
Viscosidad a 40°C (mm ² /s)*	39
Punto de inflamación (°C)	255-260
Humedad (ppm)	440
Acidez (mg KOH/g)*	0.11
Densidad a 20°C (g/cm ³)	0.91
Punto de ebullición (°C)	350
Solubilidad en agua	Insoluble

*Propiedades medidas en el laboratorio

b) Producción y aplicaciones del aceite de cártamo

Tradicionalmente el cultivo del cártamo se destinaba a la industria del colorante (amarillo y rojo), de especias, especialmente antes del abaratamiento y disponibilidad de la anilina, y en medicinas. Desde 1950, la planta se cultiva para aceite vegetal extraído de sus semillas. Los países con mayor producción de aceite de cártamo en el mundo son México, India y Estados Unidos, seguido de Etiopía, Kazajistán, China, Argentina y Australia (ver figura 1.3). [17]

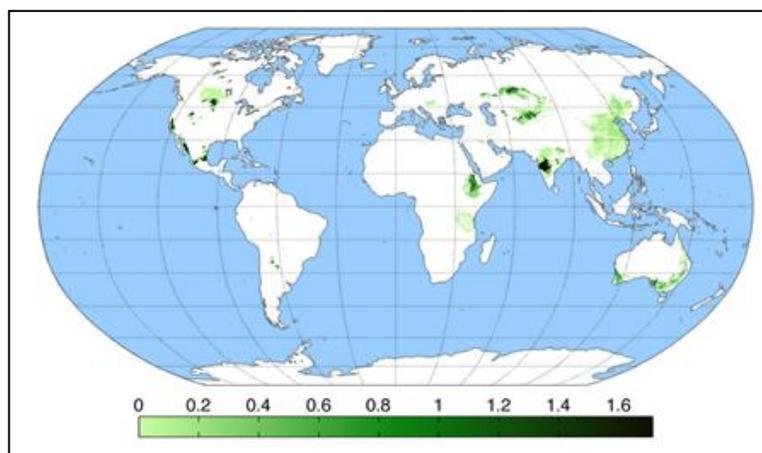


Figura 1. 4. *Producción media regional de cártamo (kg/ha)*

El aceite de cártamo tiene un valor nutricional es similar al aceite de girasol y es muy usado como aceite de cocinar, en ensaladas, y para producir margarinas. Se consume también como suplemento nutricional.

En cuanto a la producción de biodiesel el aceite de cártamo se ha utilizado principalmente en presencia de catalizadores básicos homogéneos (CH_3ONa) obteniendo un contenido de esteres metílicos de 98% a una temperatura de 60°C . [18]

1.6 Cinética química de reacción

Los procesos químico-industriales se han de proyectar para obtener un determinado producto económicamente redituable, a partir de diferentes materias primas, que se someten a etapas diferentes de tratamiento. Y en este sentido, para el diseño de un reactor es necesario disponer de información, sobre diferentes aspectos del proceso: termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transmisión de calor, transporte de materia y economía. La Ingeniería de las reacciones químicas es la síntesis de todos estos factores con el objeto de diseñar, un reactor químico optimizando el proceso. [13]

Respecto al cálculo de la cinética de reacción, las velocidades de reacción no pueden medirse directamente sino que se obtienen por medio de la interpretación de datos medidos en un reactor. Por lo general, estos datos consisten en concentraciones de reactantes y productos, y los resultados específicos dependen del tipo de reactor usado. Esto se debe a que las concentraciones suelen ser afectadas por procesos físicos tales como la convección y la propia reacción. [20]

1.6.1 Cinética química

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad de reacción, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio, podemos citar:

1. Es la herramienta que permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabilidades de procesos físico-químicos.
2. Para los procesos orgánicos, el valor de la cinética es aún mayor porque el modo en que reaccionan los compuestos sirve de guía para conocer la estructura, de esta manera la fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos se pueden investigar con esta herramienta.
3. Es la base de importantes teorías sobre combustión y disolución, suministra un método para el estudio del transporte de calor y materia, y sugiere métodos para tratar fenómenos de velocidad en otros campos.
4. La cinética de la reacción es necesaria para hacer un diseño satisfactorio del equipo. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica.

1.7 Clasificación de las reacciones

Es posible clasificar las reacciones químicas de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: sistemas homogéneos y heterogéneos. Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad. Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos, o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una sola fase; lo único que interesa es que se necesitan, al menos, dos fases para que la reacción transcurra del modo que lo hace. Tanto las reacciones homogéneas como las heterogéneas pueden llevarse a cabo con o sin catalizadores, en la siguiente tabla se incluyen las principales características de ambos casos. [13]

Tabla 1. 5. Clasificación de las reacciones químicas empleada en el diseño de reactores. [12]

	No Catalizadas	Catalizadas
Homogéneas	La mayor parte de las reacciones en fase gaseosa (combustión de una llama)	La mayor parte de las reacciones en fase líquida (reacciones en sistemas coloidales y con enzimas microbiológicas)
Heterogéneas	Este tipo de reacciones constituyen un conjunto elevado de reacciones multifásicas (gas-sólido, gas líquido, sólido-sólido, líquido-sólido) por ejemplo: Combustión del carbón, Tostación de minerales, Ataque de sólidos por ácidos, Absorción gas-líquido con reacción, Reducción de minerales de hierro a hierro y acero	Incluyen reacciones en la superficie junto con adsorción (o desorción) de reaccionantes y productos, por ejemplo: Síntesis del amoníaco, Oxidación del amoníaco para dar ácido nítrico, Cracking del petróleo y Oxidación de SO_2 a SO_3

Como se lista en la tabla anterior, en los dos tipos de reacciones tenemos las catalíticas cuya velocidad esta alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactantes ni productos. Estos materiales extraños denominados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades; los catalizadores actúan en cierto modo, como mediadores, retardando o acelerando la reacción a la vez que ellos pueden o no sufrir pequeñas variaciones. [13]

1.7.1 Variables que afectan la velocidad de reacción

En los sistemas homogéneos las variables que afectan la velocidad de reacción son la temperatura, la presión y la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, como está presente más de una fase, el problema es más complejo. En estos últimos sistemas puede ocurrir que los materiales pasen de una fase a otra durante la reacción, en cuyo caso será importante la velocidad de transporte de materia. Por ejemplo, en la combustión de briquetas de carbón la difusión del oxígeno a través de la capa gaseosa que rodea la partícula, y a través de la capa de ceniza en la superficie de la partícula, ha de jugar un papel importante en la limitación de la velocidad de reacción. La transmisión de calor y materia también son aspectos importantes en la determinación de las velocidades de reacción en sistemas heterogéneos debido a que pueden limitar la velocidad de reacción. [13]

En resumen, si la reacción global consta de varias etapas en serie; la etapa más lenta de la serie es la que ejerce la mayor influencia y se considera que es la etapa controlante. Un problema importante

es determinar qué variables afectan a cada una de estas etapas y en qué grado; solamente cuando se conoce la magnitud de cada factor se tiene una representación clara del efecto de estas variables sobre la velocidad de reacción. [21]

1.8 Definición de la velocidad de reacción

A continuación se listan una serie de definiciones de velocidad de reacción relacionadas entre sí, empleando magnitudes intensivas mejor que extensivas, seleccionando un componente i para definir la velocidad en función de este componente. Si la velocidad es el cambio en el número de moles de ese componente debido a la reacción es dN_i/dt , entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define como se muestra en la Tabla 1.6:

Tabla 1. 6. Definiciones de la velocidad de reacción [13]

Basada en la unidad de volumen del fluido reactante	$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de fluido})(\text{tiempo})}$
Basada en la unidad de masa de sólido en los sistemas sólido-fluido	$r_i' = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{masa de sólido})(\text{tiempo})}$
Basada en la unidad de superficie de interfase en los sistemas de dos fluidos, o basada en la unidad de superficie de sólido en los sistemas gas-sólido	$r_i'' = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{superficie})(\text{tiempo})}$
Basada en la unidad de volumen de sólido en los sistemas gas-sólido	$r_i''' = \frac{1}{V_s} \frac{dN_i}{dt}$ $= \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de sólido de reactor})(\text{tiempo})}$
Basada en la unidad de volumen del reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen de fluido	$r_i'''' = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de reactor})(\text{tiempo})}$

1.9 Métodos para la obtención de la cinética de reacción.

Existen varios métodos para la obtención de la velocidad de reacción a partir de mediciones concentración-tiempo en un reactor por lotes. Estos métodos son el diferencial, integral, velocidades

iniciales, entre otros. Los métodos diferencial e integral se usan primordialmente para el análisis de datos de reactores por lotes. [14]

1.9.1 Etapas para analizar datos de velocidad

Generalmente se sigue la misma metodología para analizar los datos experimentales para determinar la velocidad de reacción, a continuación se listan las etapas que pueden llevarse a cabo para dicho análisis.

1. Postular una ley de velocidad
2. Procesar los datos en términos de la variable medida (reescribir el balance de moles en términos de la variable medida).
3. Buscar simplificaciones
4. Calcular $-r_A$ en función de la concentración del reactivo para determinar el orden de reacción

- a. Si es por lotes:

$$\text{Determinar } -dC_A/dt$$

- b. Si es un reactor de lecho empacado diferencial

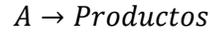
$$\text{Calcular } -r'_A = \frac{F_{A0}X}{W} = \frac{C_p v_0}{W}$$

5. Determinar la velocidad de reacción específica, k . [14]

A continuación se describen brevemente los métodos usualmente aplicados para determinar el orden de reacción.

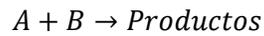
1.9.2 Método diferencial

Este método se aplica cuando las condiciones de la reacción son tales que la velocidad es esencialmente función de la concentración de un solo reactivo. Por ejemplo, para una reacción de descomposición:



$$-r_A = kC_A^\alpha \quad (1.1)$$

Aunque también es posible utilizar el método de exceso para determinar la relación entre $-r_A$ y la concentración de otros reactivos. Es decir para la reacción irreversible:



Cuya ley de velocidad es:

$$-r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (1.2)$$

Donde tanto α como β son incógnitas, la reacción podría efectuarse primero con B en exceso, para que C_B prácticamente no cambie durante el curso de la reacción y

$$-r_A = k' C_A^\alpha \quad (1.3)$$

Donde

$$k' = kC_B^\beta \approx kC_{B0}^\beta$$

1.9.2 Método de exceso

Después de determinar α , la reacción se efectúa con A en exceso, y en ese caso la ley de velocidad se aproxima con

$$k' = k'' C_B^\beta \quad (1.4)$$

Una vez determinados α y β , podemos calcular k_A a partir de la medición de $-r_A$ a concentraciones conocidas de A y B :

$$k_A = \frac{-r_A}{C_A^\alpha C_B^\beta} = (dm^3/mol)^{\alpha+\beta-1/s} \quad (1.5)$$

Podemos determinar tanto α como β usando el método de exceso, aunado a un análisis diferencial de los datos de sistemas por lotes. [14]

Para delinear el procedimiento que se usa en el método de análisis diferencial, consideraremos una reacción que se efectúa isotérmicamente en un reactor por lotes de volumen constante, registrando la concentración en función del tiempo. Si combinamos el balance de moles con la ley de velocidad dada por la ecuación (1.1) obtenemos

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha \quad (1.6)$$

Después de sacar el logaritmo natural de ambos miembros de la ecuación (1.6)

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A \quad (1.7)$$

Dado que la pendiente de una gráfica de $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ en función de $\ln C_A$ es el orden de reacción se grafica $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ contra $\ln C_A$ para determinar α y k_A

Para obtener la derivada de $-\frac{dC_A}{dt}$, debemos de diferenciar los datos de concentración tiempo, sea numérica o gráficamente. A continuación se describen tres métodos para determinar la derivada a partir de datos que dan la concentración en función del tiempo. Esos métodos son:

- Diferenciación gráfica
- Fórmulas de diferenciación numérica
- Diferenciación de un polinomio ajustado a los datos

a) Método gráfico.

En este método es fácil ver disparidades en los datos, este método implica graficar $\Delta C_A/\Delta t$ en función de t y luego usar diferenciación por áreas iguales para obtener $\frac{dC_A}{dt}$. [14]

b) Método numérico.

Se pueden usar fórmulas de diferenciación numérica si los puntos de datos de la variable independiente están espaciados de manera uniforme, como en $t_1-t_0=t_2-t_1=\Delta t$:

Tiempo (min)	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
Concentración (mol/dm ³)	C_{A0}	C_{A1}	C_{A2}	C_{A3}	C_{A4}	C_{A5}

Podemos usar las fórmulas de diferenciación de tres puntos

$$\text{Punto inicial: } \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_0} = \frac{-3C_{A0}-4C_{A1}-C_{A2}}{2\Delta t} \quad (1.8)$$

$$\text{Puntos interiores: } \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_1} = \frac{1}{2\Delta t} [(C_{A(i+1)} - C_{A(i-1)})] \quad (1.9)$$

$$\left[\text{p. ej., } \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_3} = \frac{1}{2\Delta t} [(C_{A4} - C_{A2})] \right]$$

$$\text{Último punto: } \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_5} = \frac{1}{2\Delta t} [C_{A3} - 4C_{A4} + 3C_{A5}] \quad (1.10)$$

c) Ajuste de polinomios.

Otra técnica para diferenciar los datos consiste en ajustar primero los datos de concentración-tiempo a un polinomio de orden “n”:

$$C_A = a_0 + a_1t + a_2t^2 + \dots + a_nt^n \quad (1.11)$$

Después de determinar las constantes a_i , sólo hay que diferenciar la ecuación (1.11) respecto al tiempo:

$$\frac{dC_A}{dt} = a_1 + 2a_2t + 3a_3t^2 + \dots + na_nt^{n-1} \quad (1.12)$$

1.9.3 Método integral

El método integral usa un procedimiento de ensayo y error para determinar el orden de reacción. Para determinar el orden de reacción por este método, se conjetura el orden de reacción e integramos la ecuación diferencial que usamos para modelar el sistema por lotes. Si el orden que supusimos es correcto, la gráfica apropiada de concentración-tiempo (determinada a partir de la integración) será lineal. Se utiliza este método con mayor frecuencia cuando se conoce el orden de reacción y se desea evaluar las constantes de velocidad de reacción específicas a diferentes temperaturas y determinar la energía de activación. Además, en el método integral para análisis de datos de velocidad, la principal búsqueda es el de encontrar la función apropiada de la concentración que corresponde a una ley de velocidad específica que sea lineal respecto al tiempo. [14]

Para la reacción



Efectuada en un reactor por lotes a volumen constante, el balance de moles es

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (1.13)$$

En el caso de una reacción de orden cero, $r_A = -k$, y la ley de velocidad y balance de moles combinados dan

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \quad (1.14)$$

Integrando con $C_A = C_{A0}$ en $t=0$, tenemos

$$C_A = C_{A0} - kt \quad (1.15)$$

Si la reacción es de primer orden, la integración del balance de moles y ley de velocidad combinados

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (1.16)$$

Con el límite $C_A = C_{A0}$ en $t=0$ da:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad (1.17)$$

Si la reacción es de segundo orden, entonces

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (1.18)$$

La integración con $C_A = C_{A0}$ inicialmente da:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (1.19)$$

El principal objetivo de este método es de acomodar los datos a modo de obtener una relación lineal. [14]

1.9.4 Método de velocidades iniciales.

El método diferencial de análisis de datos para determinar ordenes de reacción y velocidades de reacción específicas es uno de los más sencillos de usar debido a que únicamente necesita de un experimento. Sin embargo, otros efectos, como la presencia de una reacción significativa inversa, podrían hacer ineficaz a ese método. En tales casos, se podría usar el método de velocidades iniciales para determinar el orden de reacción y la constante de velocidad específica. El método de velocidades iniciales se caracteriza porque se efectúa una serie de experimentos a diferentes concentraciones iniciales, C_{A0} , y se determina la velocidad de reacción inicial, $-r_{A0}$, para cada experimento. La velocidad inicial se puede obtener diferenciando y extrapolando hasta el tiempo cero [14]. Aplicando técnicas de graficación o análisis numérico para relacionar $-r_{A0}$ con C_{A0} , podemos obtener la ley de velocidad apropiada. Si la ley de velocidad tiene la forma

$$-r_{A0} = kC_{A0}^\alpha \quad (1.20)$$

La pendiente de la gráfica de $\ln(-r_{A0})$ contra $\ln C_{A0}$ dará el orden de reacción α .

1.9.5 Método de mínimos cuadrados linealizado.

Si una ley de velocidad depende de la concentración de más de una especie y no es posible usar el método de exceso, podemos optar por usar un método de mínimos cuadrados linealizado. Este método de análisis de datos también es útil para determinar los valores óptimos de los parámetros de ley de velocidad a partir de una serie de mediciones cuando intervienen tres o más parámetros –por ejemplo, orden de reacción α ; factor de frecuencia, A y energía de activación, E - [14]. Un balance de moles en un reactor por lotes de volumen constante da

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (1.21)$$

Si ahora usamos el método de velocidades iniciales,

$$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = -r_{A0} = kC_{A0}^\alpha C_{B0}^\beta \quad (1.22)$$

Si sacamos el logaritmo de ambos miembros nos queda

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = \ln k + \alpha \ln C_{A0} + \beta \ln C_{B0} \quad (1.23)$$

Sea $Y = \ln(-dC_A/dt)_0$, $X_1 = \ln C_{A0}$, $X_2 = \ln C_{B0}$, $a_0 = \ln k$, $a_1 = \alpha$, $a_2 = \beta$, entonces

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 \quad (1.24)$$

Si ahora realizamos N pruebas experimentales, para la prueba j la ecuación (1.24) adopta la forma

$$Y_j = a_0 + a_1 X_{1j} + a_2 X_{2j} \quad (1.25)$$

Donde $X_{1j} = \ln C_{A0j}$; C_{A0j} es la concentración inicial de A en la j -ésima prueba. Para encontrar los valores óptimos de los parámetros a_0 , a_1 y a_2 se resuelven simultáneamente las ecuaciones (1.26) a (1.28). Para N pruebas, $1, 2, \dots, N$,

$$\sum_{j=1}^N Y_j = N a_0 + a_1 \sum_{j=1}^N X_{1j} + a_2 \sum_{j=1}^N X_{2j} \quad (1.26)$$

$$\sum_{j=1}^N X_{1j} Y_j = a_0 \sum_{j=1}^N X_{1j} + a_1 \sum_{j=1}^N X_{1j}^2 + a_2 \sum_{j=1}^N X_{1j} X_{2j} \quad (1.27)$$

$$\sum_{j=1}^N X_{2j} Y_j = a_0 \sum_{j=1}^N X_{2j} + a_1 \sum_{j=1}^N X_{1j} X_{2j} + a_2 \sum_{j=1}^N X_{2j}^2 \quad (1.28)$$

1.10 Orden de reacción para la síntesis de biodiesel

Como se citó en apartados anteriores, hoy en día la producción de biodiesel en plantas industriales se produce por medio de catalizadores homogéneos (KOH y NaOH), por tal motivo actualmente se han reportado órdenes de reacción para estos sistemas, en contraparte se han reportado pocos estudios sobre la cinética de reacción de sistemas heterogéneos para la reacción de transesterificación; sin embargo, en la Tabla 1.8 se incluyen los trabajos más citados para catalizadores homogéneos donde el 90% de los casos indican que el orden de reacción es de primer orden. (ver tablas 1.7 y 1.8).

Tabla 1. 7. Ordenes de reacción para la síntesis de biodiesel a partir de catalizadores heterogéneos.

Catalizador	Reactivos y condiciones	Orden de reacción	Constante de velocidad específica	Referencia
Na-La ₂ O ₃ -SiO ₂	*Aceite de soya *Metanol (7:1 @ 100°C)	Tercer Orden	197.8 m ⁶ mol ⁻² min ⁻¹ g ⁻¹	Singh AK et. al, 2009
MgO	*Aceite de soya *Metanol (9:1 @ 65°C)	Cuasi Segundo orden	5.9112 x 10 ⁵ Lmol ⁻¹ min ⁻¹	Huang K et. al, 2009
KOH/MgO	*Aceite de canola *Metanol (6:1)	1.54 orden (1.08 orden respecto a la C _{TG} y de 0.46 con respecto a la C _M)	8.1622 x 10 ⁻⁴ (L ^{1.54} /mol ^{0.54})(gr ⁻¹ catmin ⁻¹)	Oguzhan I. et, al, 2012
Tungstato de Zirconia (XZO1251)	*Ácido oleico *Etanol (5:1 @ 50°C)	Pseudo segundo orden	k=1.5x10 ⁻¹⁰ L ² /mol.g.min y K _e =6x10 ⁻¹² L ² /mol.g.min	Zubir M. et. al, 2010
Dolomita (CaMg(CO ₃) ₂)	*Aceite de canola *Metanol (6:1 @ 60°C)	Orden uno con respecto a la C _{TG} y de -1.2 con respecto a la C _M .	3.9579x10 ⁻³ (lt ^{-0.2} /mol ^{-1.2}).(gr ⁻¹ cat.min ⁻¹)	Oguzhan I., 2012
TPA ₃ /SBA-15	*Ácido oleico (0.02 mol) *Metanol (0.4 mol) @ 40°C	Pseudo primer orden	8.7x10 ⁻³ min ⁻¹	Varsha B. et. al, 2011
CaO	*Aceite de girasol *Metanol (6:1 @ 80°C)	Pseudo primer orden	65.63x10 ⁻³ min ⁻¹	Vujicic Dj. et. al, 2010
KOH	*Aceite de Palma *Carbonato de dimetilo (9:1 @ 65°C, 70°C y 75°C)	Pseudo primer orden	0.00080, 0.00099 y 0.00182 min ⁻¹ , respectivamente	Liping Z. et. al, 2010
CaO	*Aceite de girasol *Metanol (6:1 @ 60°C)	Pseudo primer orden	0.070 min ⁻¹	Vlada B. et. al, 2009
Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ .4 H ₂ O (Hidrotalcita)	*Tricaprilina *Metanol (15:1 @ 60°C)	2.62 orden (0.70 respecto a la C _{TCP} y de 1.92 con respecto a la C _M)	1.08x10 ⁻⁶ mol ^{-1.62} L ^{2.62} min ⁻¹	Amornmart C. et. al, 2011
Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ .4 H ₂ O (Hidrotalcita)	*Tricaprilina *Metanol (15:1 @ 120°C)	1.64 orden (0.54 respecto a la C _{TCP} y de 1.10 con respecto a la C _M)	3.43x10 ⁻⁵ mol ^{-0.64} L ^{1.64} min ⁻¹	Amornmart C. et. al, 2011
PbO	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0032 min ⁻¹	Alok K. et. al, 2007
MgO	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0011 min ⁻¹	Alok K. et. al, 2007
MnO ₂	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0014 min ⁻¹	Alok K. et. al, 2007
BaO	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Tercer orden (orden 2 con respecto a la a la C _{TG} y de 1 con respecto a la C _M .)	0.0085 g ² mol ⁻² min ⁻²	Alok K. et. al, 2007
CaO	*Aceite de Soya (100 mL) *Metanol (30 mL)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0046 min ⁻¹	Alok K. et. al, 2007
BaO	*Aceite de camelina sativa *Metanol (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1 @ 100°C)	Pseudo Tercer orden (orden 2 con respecto a la a la C _{TG} y de 1 con respecto a la C _M)	0.0526 g ² mol ⁻² min ⁻¹	Prafulla P. et. al, 2011
SrO	*Aceite de camelina sativa *Metanol (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1 @ 100°C)	Pseudo Tercer orden (orden 2 con respecto a la a la C _{TG} y de 1 con respecto a la C _M .)	0.0493 g ² mol ⁻² min ⁻¹	Prafulla P. et. al, 2011
CaO	*Aceite de camelina sativa *Metanol (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1 @ 100°C)	Pseudo Primer orden con respecto a la C _M	0.0006 min ⁻¹	Prafulla P. et. al, 2011
MgO	*Aceite de camelina sativa *Metanol (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1 @ 100°C)	Pseudo Segundo orden con respecto a la C _{TG}	0.0463 g mol ⁻¹ min ⁻¹	Prafulla P. et. al, 2011
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ (Sulfato de Zirconia)	*Ácido mirístico *Aceite de colza *Metanol (4:1-10:1 y 20:1 @ 150°C)	Pseudo segundo orden	k ₁ = 5.81x10 ⁻² , 5.43x10 ⁻² , 4.66x10 ⁻² respectivamente y k ₋₁ =1.06x10 ⁻¹ , 1.09x10 ⁻¹ , 1.17x10 ⁻¹ respectivamente (Lmol ⁻¹ min ⁻¹)	Dussadee R. et. al, 2011

Tabla1. 8. Ordenes de reacción para la síntesis de biodiesel a partir de catalizadores homogéneos

Catalizador	Reactivos y condiciones	Orden de reacción	Constante de velocidad específica	Referencia
CH ₃ OK	*Aceite de ricino *Metanol (8:1 @ 65°C)	Primer orden (respecto a la C _{TG})	0.00491 min ⁻¹	Ramezani K. et. al, 2010
NaOH	*Residuos de aceite *Metanol (3:7 v/v @ 50°C)	Primer orden (respecto a la C _{TG})	0.0078 min ⁻¹	Siddharth J. et. al, 2011
CH ₃ OK	*Aceite de girasol *Acetato de metilo (48:1 @ 55°C)	Segundo orden	2442.2 L/mol min	Abraham C. et. al, 2011
NaOH	*Aceite de jatropha curcas *Metanol (3:7 v/v @ 50°C)	Primer orden (respecto a la C _{TG})	0.008 min ⁻¹	Siddharth J. et. al, 2010
CH ₃ CH ₂ ONa	*Aceite de palma *Etanol (12:1 @ 55°C)	Segundo orden	0.088 dm ³ /mol min	Sanaz S. et. al, 2012

Las cinéticas reportadas para catalizadores heterogéneos de acuerdo a la Tabla 1.7, la más común es de pseudo primer orden seguida de cuasi segundo orden y tercer orden; sin embargo, estos ordenes de reacción están a distintas condiciones de operación y reactivos por tal motivo no se puede establecer una cinética fija para todos los catalizadores.

2. METODOLOGÍA

2. METODOLOGÍA

En este apartado se describe todo lo relacionado en cuanto a la parte experimental que se llevó a cabo para la obtención de biodiesel y para determinar su cinética de reacción.

2.1 Reactivos

- Zeolita Faujasita X (NaX), con una relación molar silicio/aluminio de 1:3, fue suministrada por Fluka.
- Acetato de sodio anhidro con una pureza del 99.3%, sal precursora para el catalizador de zeolita NaX con sodio, proporcionada por Fermont.
- Agua desionizada
- Metanol deshidratado, adquirido con J. T. Baker, con una pureza del 99.98%.
- Aceite de cártamo refinado fue comprado en centro comercial.

2.2 Material

2.2.1 Material de laboratorio

- Matraz redondo de dos bocas de 250 mL
- Refrigerante
- Matraz redondo de 1 boca de 100 mL
- Viscosímetro Cannon-Feske
- Embudo de separación.
- Crisoles y cápsulas de porcelana
- Tubo de cuarzo de 2 cm de diámetro con una longitud de 80 cm
- Pipetas Pasteur de 1.5 mL
- Viales de 1.5 mL

2.2.2 Material de uso específico.

- Parrillas de calentamiento y agitación
- Bomba de recirculación
- Agitadores magnéticos

2.2.3 Equipo.

- Mufla
- Horno
- Rota vapor
- Bomba de vacío
- Balanza electrónica
- Centrifugador para tubos de ensaye
- Centrifugador para viales de 1.5 mL
- Titulador electrónico
- Cromatógrafo de gases

2.3 Preparación del catalizador

2.3.1 Tratamiento térmico de la zeolita NaX

Se calcina cierta cantidad de zeolita con una rampa térmica de 4°C/min hasta llegar a una temperatura de 500 °C, una vez alcanzada la temperatura se mantiene durante 10 h en la mufla, para eliminar el agua adsorbida en la superficie de ésta.

2.3.2 Impregnación.

El método empleado para soportar el metal sobre la zeolita es conocido como impregnación a humedad incipiente que consiste en poner en contacto con el sólido con una mínima cantidad de disolución que contiene el metal.

La primera etapa del proceso de impregnación es someter a la zeolita a vacío durante 2h en el rota vapor, con el fin de retirar impurezas. Antes de terminar el tiempo a vacío, se prepara una solución de acetato de sodio en agua desionizada, con una concentración conocida.

Enseguida la solución de acetato de sodio se agrega a la zeolita, procurando que la zeolita se moje completamente. Inmediatamente después la zeolita se coloca en el rota vapor a vacío y en un baño María a una temperatura de 70°C durante 2 horas, con el fin de evaporar el agua desionizada y dejar soportado el acetato de sodio. Finalmente, transcurridas 2 horas, la zeolita impregnada con acetato de sodio se coloca en varias cápsulas de porcelana y se introduce en un horno a una temperatura de 120°C durante 12 horas.

2.3.3 Calcinación

La zeolita impregnada con acetato de sodio se somete a una calcinación con una rampa térmica de 1°C/min hasta llegar a una temperatura de 500 °C, cuando se llega a esta temperatura se mantiene durante 4 h, esto es en la mufla. La finalidad de la calcinación es para descomponer el acetato de sodio en óxido de sodio, que son el principio activo del catalizador.

2.3.4 Propiedades básicas del catalizador

La fuerza básica de un sólido catalítico es la habilidad que tiene de convertir un adsorbente ácido eléctricamente neutro en su base conjugada, es decir, la tendencia a donar un par de electrones al ácido, para determinar la fuerza básica del catalizador se determinó su pK_a utilizando diferentes indicadores. El método empleado en este trabajo fue el método Hammett o titulación con ácido

benzoico, y se fundamenta en que cuando un indicador ácido eléctricamente neutro es absorbido por un sólido básico, el color del indicador ácido cambia por el de su base conjugada. En la Tabla 2.1 se muestra el indicador usado y su rango de pK_a . Mientras que la cantidad de sitios básicos puede determinarse mediante la titulación con ácido benzoico en el que se ha adsorbido el indicador en su forma básica. El volumen gastado y la concentración del ácido proporcionan la cantidad de sitios básicos en mmol/g ó mmol/m².

Tabla 2. 1. *Indicador para la fuerza básica del catalizador.*

Indicador	Color		Rango de pK_a
	Forma ácida	Forma básica	
Fenolftaleína	Incoloro	Violeta	9.3-15
2,4 Dinitroanilina	Amarillo	Rojo	15-18.4
Nitroanilina	Amarillo	Naranja	18.4-26.4

2.3.5 Difracción de rayos X (XRD)

Se utilizó la técnica de análisis de XRD para identificar las especies cristalinas presentes en el catalizador de óxido de sodio soportado en zeolita NaX. Estas pruebas se llevaron a cabo en un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo Advanced 8 con radiación Cu K α y filtro de Ni, ($\lambda = 1.54$ Å), en un rango comprendido entre 20° y 50° 2 θ con un incremento de 0.02°, por paso.

2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Mapeo Químico y Energía Dispersa de Rayos X (EDS)

Para analizar la morfología del catalizador, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6510LV con un EDS marca Oxford instruments modelo IncaPentaFeTx3. Este microscopio tiene acoplado un sistema para el análisis químico elemental de las muestras, se trabajó con una potencia de 20 kV. La respuesta de absorción de microondas fue medida con un detector de rayos X, por medio de dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

2.4 Reacción.

2.4.1 Sistema de reacción.

Se miden 90 mL de aceite de cártamo y se pesa la cantidad de catalizador necesaria que equivale al 10% en peso del aceite, posteriormente se adicionan en el matraz de dos bocas de 250 mL, junto con un agitador magnético y se calienta un baño maría (ver Figura 2.1), de modo que la temperatura interna en el reactor sea de 60°C. Cuando se alcanza la temperatura de reacción se agregan inmediatamente la cantidad de metanol necesaria, respecto a las diferentes relaciones molares metanol: aceite (12:1, 9:1 y 6:1). Después de adicionar el metanol se mantiene bajo agitación y temperatura constante durante 3h.

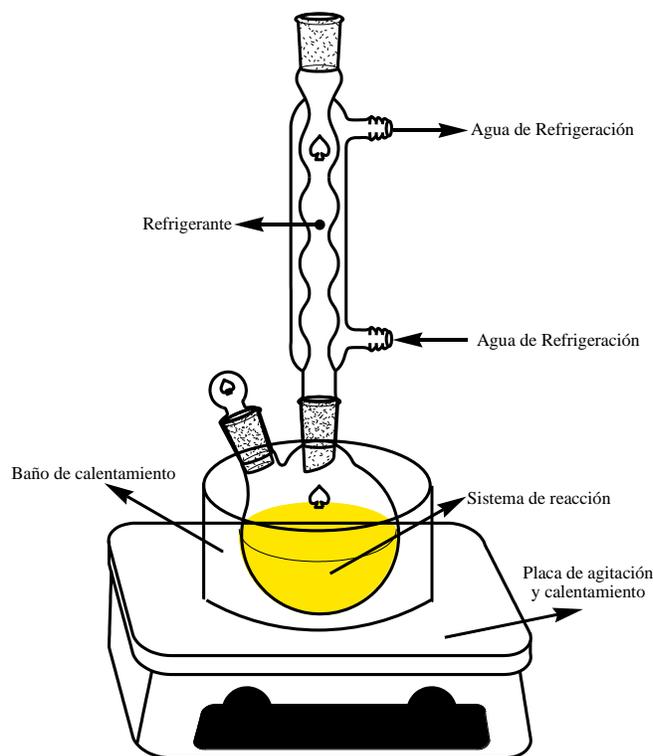


Figura 2. 1. Arreglo experimental empleado en la reacción de transesterificación

Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se deja reposar durante 10 minutos para sedimentar el catalizador, después la mezcla líquida se somete a centrifugación durante 15

minutos en tubos de ensaye, para retirar residuos de catalizador. Concluido el tiempo de centrifugación la mezcla se coloca en un embudo de separación para separar el biodiesel de la glicerina, como el biodiesel es menos denso que la glicerina entonces la fase superior es el biodiesel y la fase inferior es la glicerina.

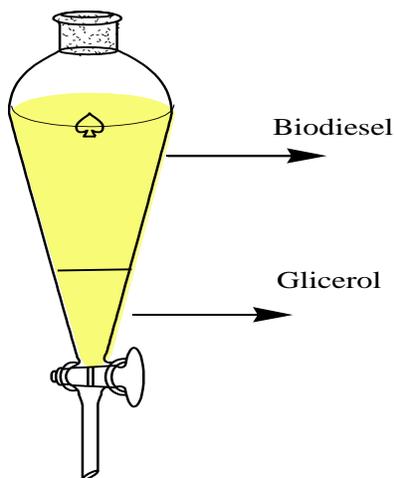


Figura 2. 2. Decantación de biodiesel

Después de que se separan las fases, el biodiesel se coloca en un matraz de 100 mL, que se coloca en el rota vapor a vacío y en un baño maría a 68°C durante 20 minutos para retirar el metanol que no reaccionó. Al final de esto el biodiesel está listo para ser sometido a las pruebas de caracterización.

2.5 Toma de muestras para la obtención de datos para la cinética de reacción

Para la toma de muestras se utilizaron pipetas Pasteur de 1.5 mL extrayendo una muestra del reactor y vaciándola inmediatamente en un vial de 1.5 mL que se enfriaba durante 2 minutos en agua con hielos, para poder parar la reacción y después se lleva el vial a la centrifugadora de viales a 11,000 rpm durante 3 minutos, terminado el tiempo de centrifugación se elimina el metanol en exceso del biodiesel en el rota vapor durante 10 minutos. Posteriormente, se determina el contenido de

triglicéridos en la muestra por medio de cromatografía de gases, de acuerdo a las condiciones señaladas en la Norma Europea EN 14105. Los tiempos de muestreo se dan en la Tabla 2.2.

Tabla 2. 2. Tiempos de muestreo.

No. De Muestra	Tiempo en minutos
1	10
2	20
3	30
4	40
5	50
6	60
7	80
8	100
9	120
10	180

2.6 Métodos de caracterización para el biodiesel.

2.6.1 Determinación del contenido de ésteres metílicos.

Como se ha mencionado en este trabajo, los ésteres metílicos son el principal componente del biodiesel y son los que le proporcionan las propiedades similares a las del diésel. La determinación se realizó en un cromatógrafo marca Varian modelo CP-3800 equipado con un detector de ionización de flama siguiendo la metodología establecida en la norma EN-14103, empleando una columna CPWax 52CB de 30 m de longitud, diámetro de 0.32 mm; las condiciones de análisis fueron:

-Temperatura del horno: 210°C

-Temperatura del inyector: 250°C

-Temperatura del detector: 250°C

2.6.2 Medida de la viscosidad cinemática.

La viscosidad cinemática se midió en un viscosímetro capilar Cannon-Feske y sus unidades están dadas en centi-Stocks. La medición se realiza en un baño maría de 40°C, de acuerdo a la norma europea ISO 3104.

2.6.3 Determinación del índice de acidez.

El índice de acidez es la medición de los ácidos minerales o de los ácidos grasos libres presentes en el biodiesel, y se expresa en mg de KOH requeridos para neutralizar un gramo de muestra. La determinación de este parámetro se realizó utilizando un titulador automático marca Metrom modelo 877 Titrino Plus, de acuerdo a la norma EN 14104.

2.6.4 Determinación del contenido de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos.

De acuerdo con la Norma Europea EN 14105 se establece un método para determinar el contenido de triglicéridos residuales de los Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos, destinados al uso como aditivos para aceites minerales. La determinación se realizó en un cromatógrafo marca Varian modelo CP-3800 equipado con un detector de ionización de flama siguiendo la metodología establecida, empleando una columna DB5HT de 15 m de longitud, diámetro de 0.32 mm; las condiciones de análisis fueron:

-Temperatura de la columna: 50°C a 360°C (diferentes rampas)

-Temperatura del inyector: 250°C

-Temperatura del detector: 360°C

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de catalizador

3.1.1 Microscopia Electrónica de barrido

En la Figura 3.1 se muestra la superficie externa de la zeolita de partida y su composición en la región señalada, como se observa el contenido correspondiente a la composición de la zeolita –oxígeno, aluminio, silicio y sodio-.

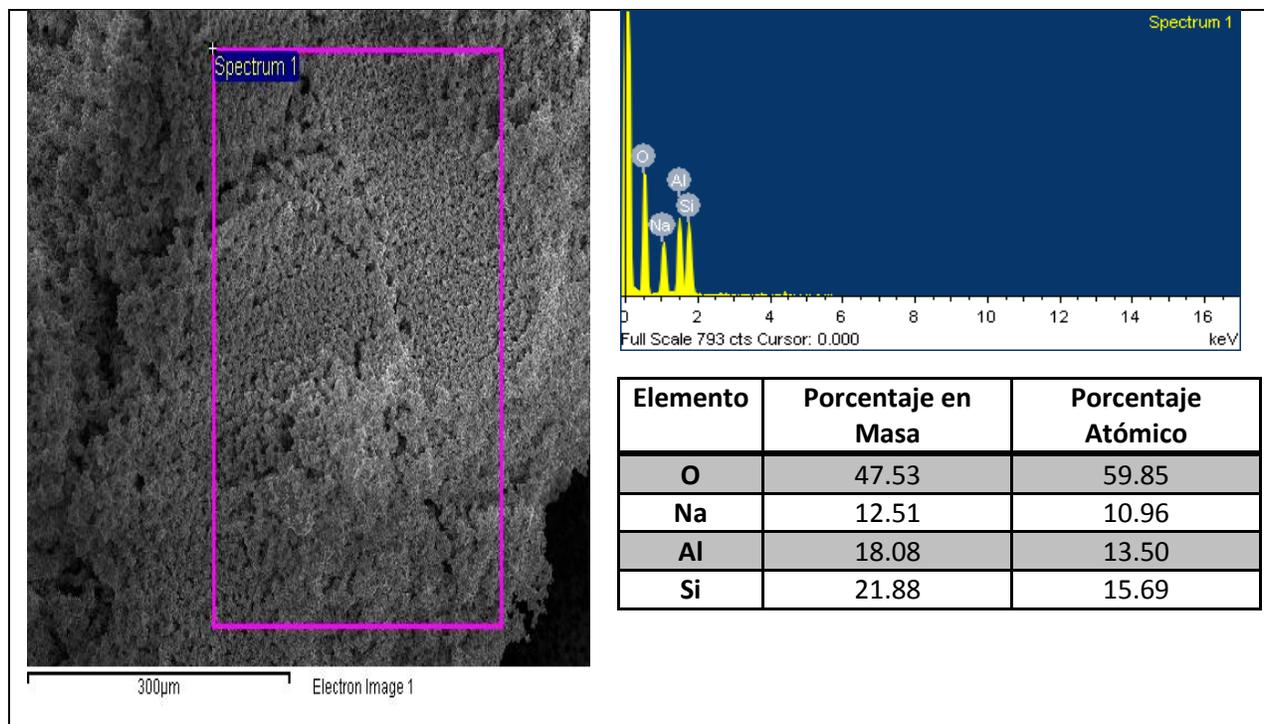


Figura 3. 1. MEB de zeolita (NaX) y sus respectivos porcentajes en masa y atómico respecto a cada elemento presente en la muestra.

En la Figura 3.2 se muestra la superficie del catalizador con 4.5% de Na₂O, si se compara con la imagen de la figura anterior se identifica la deposición del óxido en la superficie, esto se confirma al

comparar el porcentaje en masa y atómico de la región señalada, donde se reporta un incremento en los porcentajes del oxígeno y del sodio.

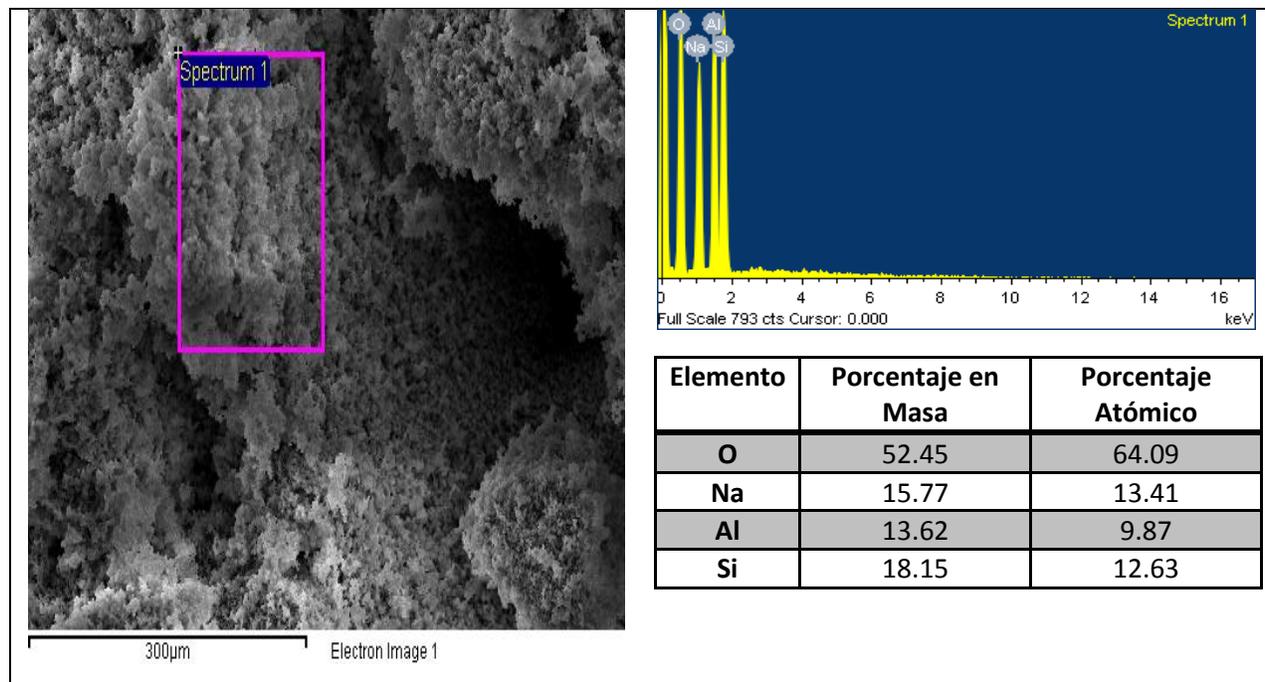


Figura 3. 2. MEB de catalizador ($\text{Na}_2\text{O}/\text{NaX}$) y sus respectivos porcentajes en masa y atómico respecto a cada elemento presente en la muestra.

Con base a los resultados de porcentaje atómico y porcentaje en masa (Figuras 3.1 y 3.2), es posible concluir que el sodio se soporta sobre la superficie de la zeolita, lo que indica que el método elegido es el adecuado.

De acuerdo a las Figuras 3.3 (a) y 3.4 (a), en las que se muestra la zeolita de partida, se observa que al tener sodio en ésta, no hay un cambio en la morfología en comparación con las Figuras 3.3 (b) y 3.4 (b) que es cuando ya se realizó la impregnación.

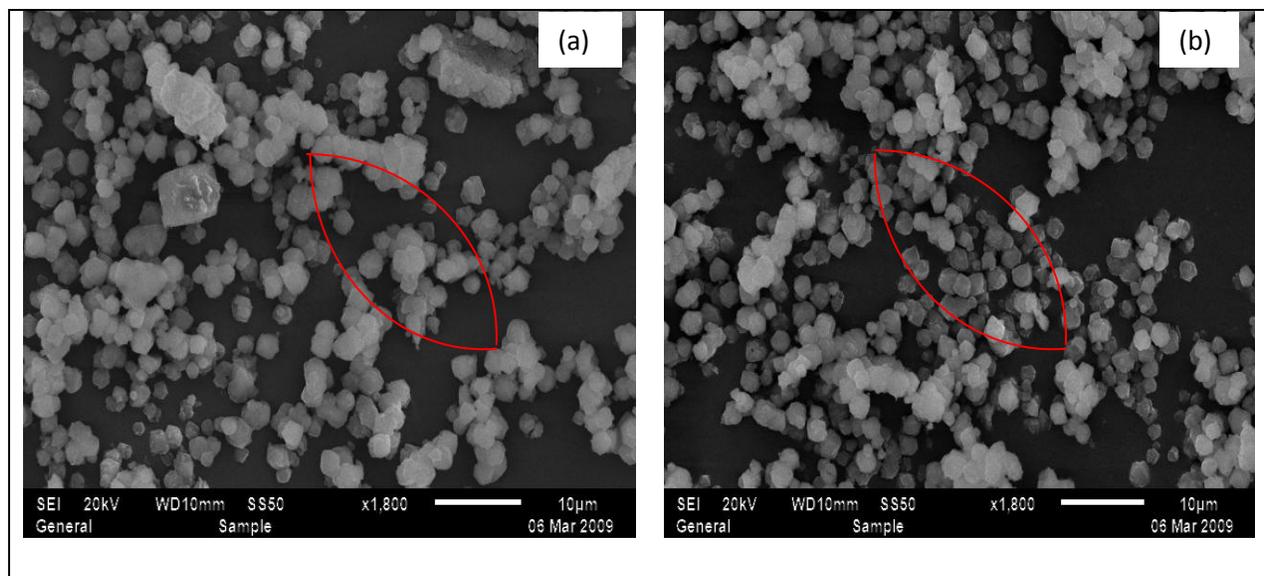


Figura 3. 3. (a) Zeolita patrón sin impregnar y (b) Na_2O -4.5/ NaX a 5 kV, SS50, x1800

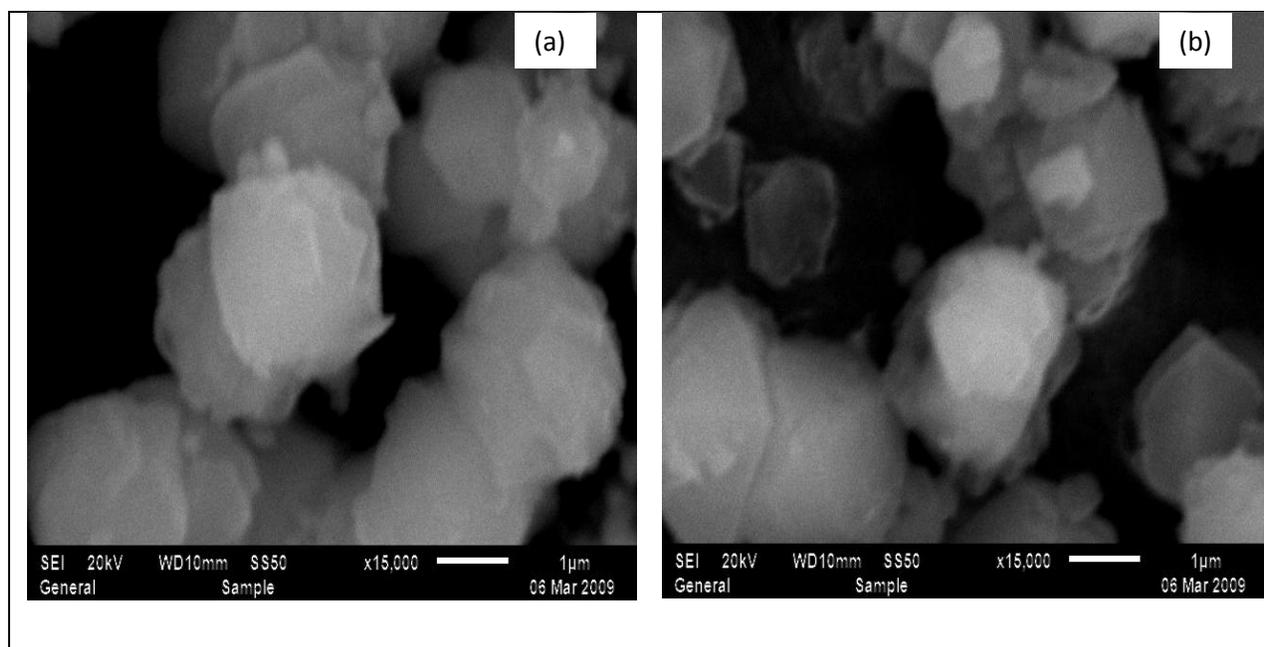


Figura 3. 4. (a) Zeolita patrón sin impregnar y (b) Na_2O -4.5/ NaX a 5 kV, SS50, x1500

3.1.2 Difracción de Rayos X

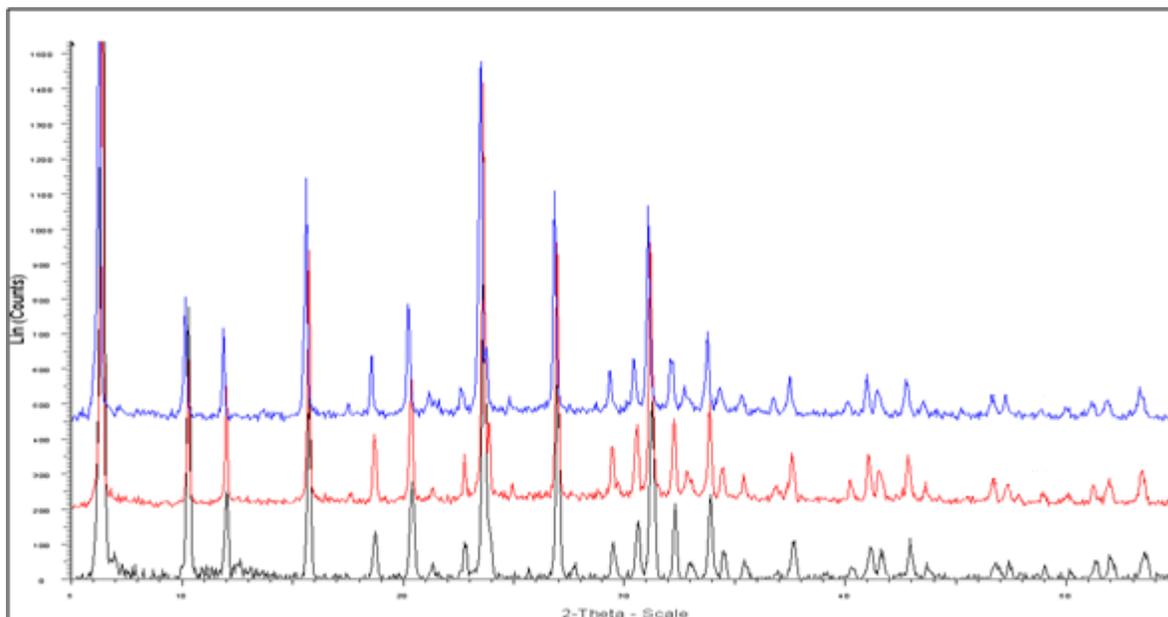


Figura 3. 5. Espectro de Difracción de Rayos X para zeolita patrón sin impregnar (NaX) (color negro), zeolita impregnada al 4.5% (Na_2O -4.5/NaX) (color rojo y azul).

Como se observa en los patrones de difracción de la Figura 3.5, los picos característicos de la zeolita NaX se mantienen en posición e intensidad en los materiales con óxido de sodio; y se observa un incremento en la intensidad de la mayoría de los picos de los patrones de difracción del catalizador, si se compara con el del patrón de difracción de la zeolita de partida. Es posible concluir que la estructura de la zeolita de partida no cambia por la presencia del óxido de sodio.

3.1.3 Propiedades básicas del catalizador

La fuerza básica del catalizador se determinó utilizando indicadores Hammett como método cualitativo; los indicadores utilizados y los cambios de coloración en la zeolita con sodio impregnado al 4.5% se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1. Cambio de coloración del catalizador Na_2O -4.5/ NaX

Color inicial	Cambio de coloración con fenolftaleína	Cambio de coloración con 2,4-dinitroanilina	Cambio de coloración con nitroanilina
Blanco	Violeta	Ninguno	Ninguno

El catalizador con 4.5% de sodio impregnado cambio de color cuando se usó fenolftaleína como indicador lo que significa que su fuerza básica está en un intervalo de 9.3 a 15 pK_a ($9.3 < \text{pK}_a < 15$). El cambio a color violeta indica que el catalizador tiene la fuerza básica suficiente para transformar la fenolftaleína en sus bases conjugadas casi en su totalidad por lo que numéricamente este catalizador tiene un pK_a cercano a 15.

Para la cantidad de sitios básicos en el catalizador (basicidad) se utilizó una titulación Hammett con ácido benzoico. La titulación da un valor puntual de la basicidad -sitios básicos en mmol por cada gramo de catalizador; es decir, la cantidad de sitios básicos en el catalizador-. El valor obtenido de basicidad fue de 0.24 mmol/g.

3.2 Caracterización de biodiesel

3.2.1 Índice de acidez

Otro parámetro analizado es el índice de acidez el cual puede ser utilizado para estimar la cantidad de ácidos grasos libres en el biodiesel. La presencia de ácidos grasos libres influye en el período de inducción del combustible, el cual no es más que el tiempo que tarda en oxidarse, cambiando en gran medida las propiedades químicas del producto. Los resultados obtenidos para las diferentes relaciones molares Metanol/Aceite se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3. 2. Índice de acidez para las diferentes relaciones molares Metanol/Aceite

Relación molar Metanol/Aceite	Índice de acidez (mgKOH/g)
6:1	0.052
9:1	0.054
12:1	0.068

De acuerdo con los resultados en la Tabla 3.2 respecto al índice de acidez los valores se encuentran dentro del rango de la norma EN 14104 la cual establece un valor máximo de 0.5 mgKOH/g.

3.2.2 Viscosidad cinemática

La viscosidad fue determinada de acuerdo a la metodología de la Norma Europea UNE-EN ISO 3104, haciendo uso de un viscosímetro capilar Cannon-Frenske, dentro de un baño de agua desionizada a 40°C, obteniéndose una viscosidad cinemática para cada relación molar Metanol/Aceite, ver Tabla 3.3.

Tabla 3. 3. Viscosidad cinemática para las diferentes relaciones molares

Relación molar Metanol/Aceite	Viscosidad cinemática (mm ² /s)
6:1	4.61
9:1	4.26
12:1	4.09

De acuerdo con la Tabla 3.3, el biodiesel obtenido con las tres relaciones cumple con la norma UNE-EN 3104 (3.5 a 5 mm²/s), lo que asegura que el producto puede ocuparse en motores de combustión interna. Además, se observa que en el sentido que a mayor cantidad de metanol y mismas condiciones de reacción (temperatura, tiempo y cantidad de catalizador), la viscosidad tiende a disminuir entre mayor sea la relación molar metanol: aceite porque se favorece la formación de ésteres metílicos.

3.2.3 Contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos

El porcentaje en masa de contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos se determinó mediante la metodología establecida en la Norma Europea UNE-EN 14103. En la Tabla 3.4 se dan los diferentes porcentajes en masa de ésteres metílicos de ácidos grasos obtenidos de las distintas relaciones molares.

Tabla 3. 4. Porcentaje en masa de contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos para las diferentes relaciones molares.

Relación molar Metanol/Aceite	Porcentaje en masa de ésteres metílicos de ácidos grasos
6:1	92.91
9:1	97.77
12:1	98.08

Se probaron tres diferentes relaciones molares metanol: aceite de cártamo, con el propósito de definir cuál era la óptima. En este sentido, como se observa en la tabla anterior, el contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos obtenidos para la relación molar metanol: aceite de cártamo, 9:1 y 12:1 se encuentran dentro del límite mínimo permitido por la Norma Europea UNE-EN 14214, (96.5%), en cuanto a la relación molar 6:1 el porcentaje de ésteres metílicos está por debajo del límite señalado. Sin embargo, la diferencia entre el contenido de ésteres metílicos para 12:1 y 9:1 es poco significativa (0.3%), por tal motivo la mejor relación metanol: aceite para las condiciones de reacción utilizadas es la de 9:1.

3.2.4 Contenido de Triglicéridos, Diglicéridos y Monoglicéridos

El porcentaje en masa de contenido de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos se determinó mediante la metodología establecida en la Norma Europea EN 14105. En la Tabla 3.5 se dan a conocer los diferentes porcentajes en masa de mono, di y triglicéridos obtenidos de las distintas relaciones molares.

Tabla 3. 5. Porcentaje en masa de contenido de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos para las diferentes relaciones molares.

Relación molar Metanol/Aceite	Porcentaje en masa de Triglicéridos	Porcentaje en masa de Diglicéridos	Porcentaje en masa de Monoglicéridos
6:1	2.56	1.03	1.11
9:1	1.29	0.55	1.09
12:1	0.12	0.09	1.19
Norma Europea EN 14214	0.80	0.20	0.20

En la Tabla 3.5, se observa que el porcentaje en masa de los monoglicéridos para las tres relaciones molares el contenido está por encima del límite en cuanto a la Norma Europea EN 14214, esto puede deberse a que es necesaria una cantidad de metanol adicional para poder sintetizar los ésteres metílicos; por otro lado para los porcentajes en masa de los diglicéridos y triglicéridos, la única relación molar que se encuentra dentro del rango es el de la relación molar 12:1.

3.3 Cinética de Reacción

Para el estudio de esta cinética de reacción, fueron hechas las siguientes suposiciones:

- Como el aceite de cártamo es refinado, entonces la concentración de ácidos grasos libres fue despreciable.
- También se consideró que la reacción de saponificación es insignificante debido al valor de índice de acidez obtenido del aceite de cártamo (0.11 mg KOH/g).
- Por otro lado no se consideraron las reacciones intermedias de diglicéridos y monoglicéridos debido a que se supusieron que eran rápidas porque en los primeros treinta minutos de reacción se produjo una conversión de alrededor de un 70% para las tres diferentes relaciones molares metanol: aceite utilizadas.

La reacción de transesterificación de aceite de cártamo con metanol se presenta en la ecuación



donde TG es el triglicérido, M es el metanol, F son los FAMES (Esteres metílicos de ácidos grasos) y G es la glicerina. La reacción es considerada irreversible por la presencia excesiva de M (1, 2 y 3 veces más moles de metanol) en la reacción. La ecuación general de la velocidad de reacción es definida como: $-dC_{TG}/dt$ -cambio en la concentración de TG por unidad de tiempo- por Singh y Fernando [24]. En este estudio, debido a que la reacción se llevó a cabo en un reactor intermitente o por lotes (batch), la ecuación de diseño en su forma diferencial es:

$$-r'_{TG} = -\frac{1}{W} \frac{dN_{TG}}{dt} = \frac{N_{TG0}}{W} \cdot \frac{dX_{TG}}{dt} \quad (3.2)$$

Donde r_{TG} es la velocidad de reacción de los triglicéridos, dN_{TG}/dt es el cambio de moles de TG por unidad de tiempo, W es el peso del catalizador, N_{TG0} es la cantidad de moles iniciales de TG y dX_{TG}/dt es el cambio de TG por unidad de tiempo. La ecuación (3.2) es más apropiada que la otra descripción $-dC_{TG}/dt$ para reacciones heterogéneas en un reactor batch porque está escrita en términos de masa del catalizador (W). De acuerdo al modelo de la ley de velocidad de potencias la ecuación de velocidad de reacción irreversible puede ser descrita como,

$$-r'_{TG} = kC_{TG}^{\alpha}C_M^{\beta} \quad (3.3)$$

Donde k es la constante de velocidad ($(L^{\alpha+\beta}/mol^{\alpha+\beta-1}) \cdot (gr^{-1} \cdot cat. \cdot min^{-1})$), α es el orden de reacción de TG , β es el orden de reacción de M , C_{TG} y C_M son las concentraciones de los reactivos TG y M respectivamente. Por otro lado, de las ecuaciones (3.2) y (3.3),

$$-r'_{TG} = \frac{N_{TG0}}{W} \cdot \frac{dX_{TG}}{dt} = k' C_{TG}^{\alpha} C_M^{\beta} \quad (3.4)$$

Además como el reactivo limitante es el triglicérido de acuerdo a la tabla estequiométrica (ver tabla 3.6) se obtiene:

Tabla 3. 6. Tabla estequiométrica para la reacción de transesterificación de metanol con aceite de cártamo.

Especie	Concentración inicial	Cambio	Remanente
<i>TG</i>	C_{TG0}	$C_{TG0}X_{TG}$	$C_{TG} = C_{TG0}(1 - X_{TG})$
<i>M</i>	C_{M0}	$3 C_{TG0}X_{TG}$	$C_M = C_{TG0}(\theta_M - 3X_{TG})$
<i>F</i>	C_{F0}	$-3 C_{TG0}X_{TG}$	$C_F = C_{TG0}(\theta_F + 3X_{TG})$
<i>G</i>	C_{G0}	$- C_{TG0}X_{TG}$	$C_G = C_{TG0}(\theta_G + X_{TG})$

$$C_{TG} = C_{TG0}(1 - X_{TG}) \quad (3.5)$$

$$C_M = C_{TG0}(\theta_M - 3X_{TG}) \quad (3.6)$$

$$\theta_M = \frac{C_{M0}}{C_{TG0}} \quad (3.7)$$

Donde C_{TG0} es la concentración inicial de los *TG*, C_{M0} es la concentración inicial de *M* y θ_M es la relación de C_{M0} entre C_{TG0} . La ecuación (3.4) puede ser escrita como:

$$-r'_{TG} = \frac{N_{TG0}}{W} \cdot \frac{dX_{TG}}{dt} = k' C_{TG0}^{(\alpha+\beta)} (1 - X_{TG})^\alpha (\theta_M - 3X_{TG})^\beta \quad (3.8)$$

La conversión de *TG* (X_{TG}) se calcula a partir de la siguiente ecuación.

$$X_{TG} = \frac{C_{TG0} - C_{TG}}{C_{TG0}} \quad (3.9)$$

donde C_{TG} es la concentración de TG a diferentes tiempos.

Se consideraron ocho casos diferentes de orden de reacción. Resolviendo la ecuación diferencial (3.8) mediante integrales definidas de $X_{TG}=0$ a una conversión de $X_{TG}=X_{TG}$ en el lapso del tiempo de $t=0$ a $t=t$. La ecuación calculada para cada caso fue linealizada ($y=mx$). Las ecuaciones linealizadas obtenidas para cada caso son las que se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3. 7. Ecuaciones lineales respecto a cada caso supuesto.

No. de caso	α	β	Ecuación linealizada
1	0	0	$\frac{N_{TG0}}{W} X_{TG} = kt$ (3.10)
2	1	0	$\frac{N_{TG0}}{W} \ln\left(\frac{1}{1-X_{TG}}\right) = ktC_{TG0}$ (3.11)
3	0	1	$-\frac{N_{TG0}}{W} \ln\left(\frac{\theta_M-3X_{TG}}{\theta_M}\right) = ktC_{TG0}$ (3.12)
4	1	1	$-\frac{N_{TG0}}{W(\theta_M-3)} \ln\left(\frac{(\theta_M-3X_{TG})}{(1-X_{TG})\theta_M}\right) = ktC_{TG0}^2$ (3.13)
5	2	0	$\frac{N_{TG0}}{W(1-X_{TG})} = ktC_{TG0}^2$ (3.14)
6	0	2	$\frac{N_{TG0}X_{TG}}{W\theta_M(\theta_M-3X_{TG})} \ln\left(\frac{(\theta_M-3X_{TG})}{(1-X_{TG})\theta_M}\right) = ktC_{TG0}^2$ (3.15)
7	2	1	$\frac{N_{TG0}}{W(\theta_M-3)} \left\{ \frac{X_{TG}}{1-X_{TG}} - \frac{3X_{TG}}{(\theta_M-3)} \ln\left(\frac{(\theta_M-3X_{TG})}{(1-X_{TG})\theta_M}\right) \right\} = ktC_{TG0}^3$ (3.16)
8	1	2	$\frac{N_{TG0}}{W(3-\theta_M)} \left\{ \frac{3X_{TG}}{(\theta_M-3X_{TG})\theta_M} - \frac{1}{(3-\theta_M)} \ln\left(\frac{(1-X_{TG})\theta_M}{(\theta_M-3X_{TG})}\right) \right\} = ktC_{TG0}^3$ (3.17)

Con respecto a la tabla 3.7, se supuso que el componente del lado izquierdo es la variable dependiente y t (para (3.10)), tC_{TG0} (para (3.11) y (3.12)), tC_{TG0}^2 (para (3.13)-(3.15)) y tC_{TG0}^3 (para (3.16) y (3.17)) variables independientes, respectivamente. Para los ocho casos, la variable y fue graficada con su correspondiente variable x . En todos los casos para las ecuaciones (3.10) a (3.17), la pendiente de la línea recta es la constante de velocidad de reacción para la reacción. El coeficiente de correlación (R^2),

para cada caso fue observado así como el gráfico de residuales para definir el orden de reacción correspondiente para cada diferente relación molar metanol: aceite de cártamo.

Los datos iniciales obtenidos para cada relación molar metanol: aceite a partir de los datos experimentales se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3. 8. Datos iniciales para cada relación molar

Relación molar (metanol: aceite)	N_{TG0} (Moles iniciales de TG)	N_{M0} (Moles iniciales de MeOH)	C_{TG0} (mol/L)	C_{M0} (mol/L)	Θ_M	W (gr)
6:1	0.088	0.569	0.775	5.031	6.495	8.244
9:1	0.088	0.853	0.703	6.850	9.742	8.244
12:1	0.088	1.137	0.644	8.361	12.989	8.244

Los resultados obtenidos de conversión de los Triglicéridos y la concentración de Triglicéridos para cada relación molar metanol: aceite, respecto a diferentes tiempos se dan a conocer en la tabla 3.9.

Tabla 3. 9. Datos de concentración y conversión de triglicéridos a diferentes tiempos en función de la relación molar metanol: aceite.

Tiempo (min)	C_{TG} (mol/L) 6:1	X_{TG} 6:1	C_{TG} (mol/L) 9:1	X_{TG} 9:1	C_{TG} (mol/L) 12:1	X_{TG} 12:1
0	0.775	0.000	0.703	0.000	0.644	0.000
10	0.476	0.386	0.520	0.261	0.508	0.210
20	0.271	0.650	0.317	0.549	0.249	0.614
30	0.214	0.723	0.251	0.644	0.141	0.782
40	0.179	0.769	0.138	0.803	0.057	0.912
50	0.138	0.822	0.102	0.854	0.033	0.948
60	0.111	0.856	0.079	0.888	0.017	0.973
80	0.081	0.896	0.052	0.926	0.009	0.986
100	0.055	0.929	0.035	0.950	0.002	0.997
120	0.041	0.947	0.025	0.965	0.002	0.997
180	0.021	0.972	0.010	0.986	0.001	0.999

Con respecto a la tabla 3.9, de acuerdo a los valores obtenidos de conversión de triglicéridos la mejor conversión obtenida a los 180 minutos es para la relación molar metanol: aceite de 12:1, sin embargo la diferencia de contenido de ésteres metílicos de esta relación con respecto a la relación 9:1 no es sustancial, debido a que el porcentaje en masa de contenido de ésteres metílicos para la relación 12:1 es de 98.08 y de 97.77 para la relación molar metanol: aceite 9:1, las cuales se encuentran por arriba del límite mínimo de acuerdo a la norma europea EN-214 que es de 96.5%, por tanto la mejor relación metanol: aceite que es más conveniente es la de 9:1.

Los resultados obtenidos para cada relación molar, de acuerdo a las ecuaciones linealizadas se muestran a continuación (ver tabla 3.10, 3.11 y 3.12).

Tabla 3. 10. Valores de R^2 y de la constante de velocidad de reacción para relación molar metanol: aceite 12:1

No. De Caso	α	β	R^2	Constante de velocidad ($L^{\alpha+\beta}/mol^{\alpha+\beta-1})*(gr^{-1}cat. min^{-1})$
1	0	0	0.4231	0.0001
2	1	0	0.9879	0.0009
3	0	1	0.4782	0.00006
4	1	1	0.9853	0.0001
5	2	0	0.5118	0.0398
6	0	2	0.9626	0.000009
7	2	1	0.508	0.0061
8	1	2	0.9805	0.00002

En la Tabla 3.10 la mejor R^2 es la que corresponde al caso 2; sin embargo, el caso 4, 6, y 8 también tienen un valor de R^2 que es aceptable, para observar un mejor ajuste de los datos experimentales con los calculados y definir la cinética para la relación molar metanol: aceite de cártamo 12:1 se muestran en la Figura 3.6.

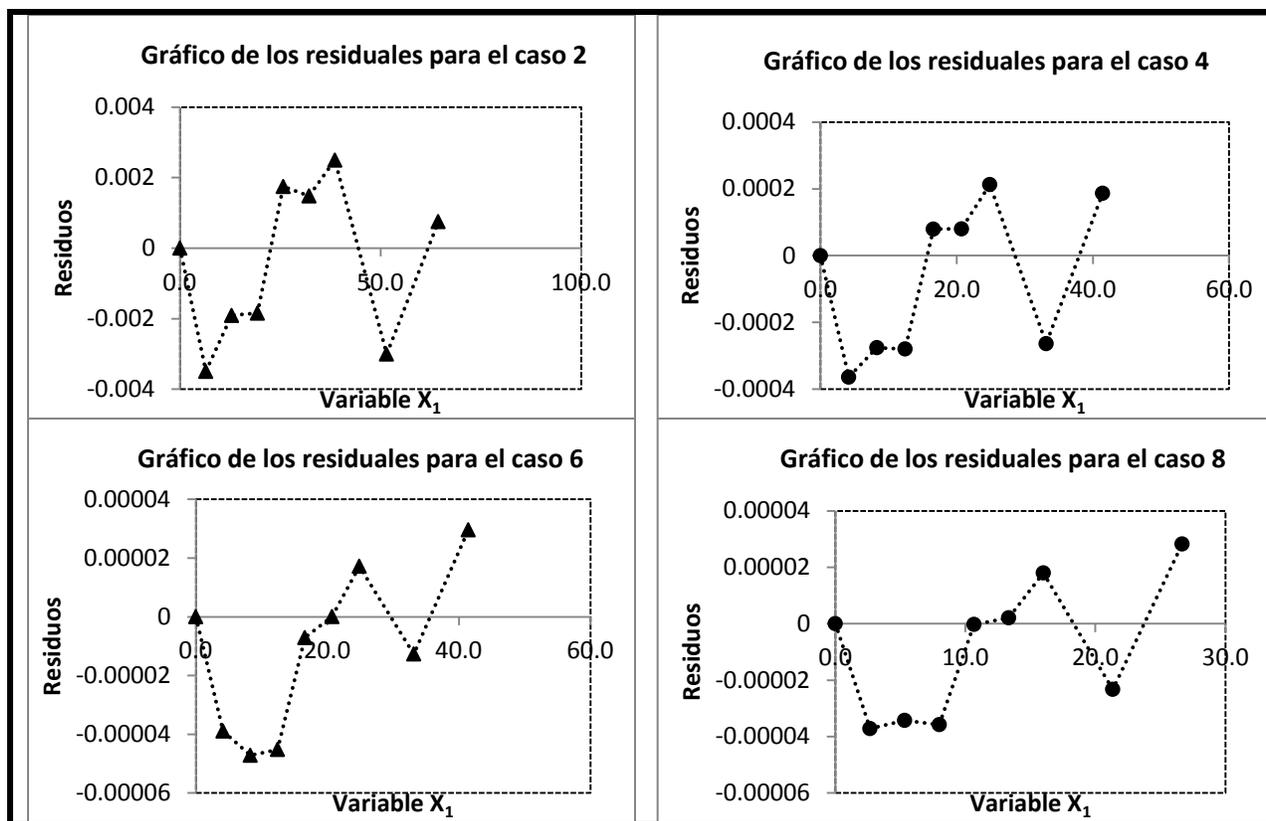


Figura 3. 6. Gráficos de residuales para los casos 2, 4, 6 y 8 para la relación molar metanol: aceite de cártamo 12:1

De acuerdo con la Figura 3.6, se observa que el gráfico con un mejor ajuste corresponde al gráfico del caso ocho, en el que el orden de reacción global es de tercer orden, donde un primer orden de reacción corresponde a la concentración de triglicéridos que coincide con órdenes de reacción para catalizadores heterogéneos como CaO y KOH/MgO, por tal motivo se escoge este orden para la reacción con relación molar metanol: aceite 12:1 que dio el contenido más alto de ésteres metílicos (98.08%) con una constante de velocidad de $2 \times 10^{-5} \text{ (L}^3/\text{mol}^2) \cdot (\text{gr}^{-1}\text{cat. min}^{-1})$. En la Figura 3.6, se muestra la distribución de los datos experimentales para el caso ocho de la relación metanol: aceite 12:1.

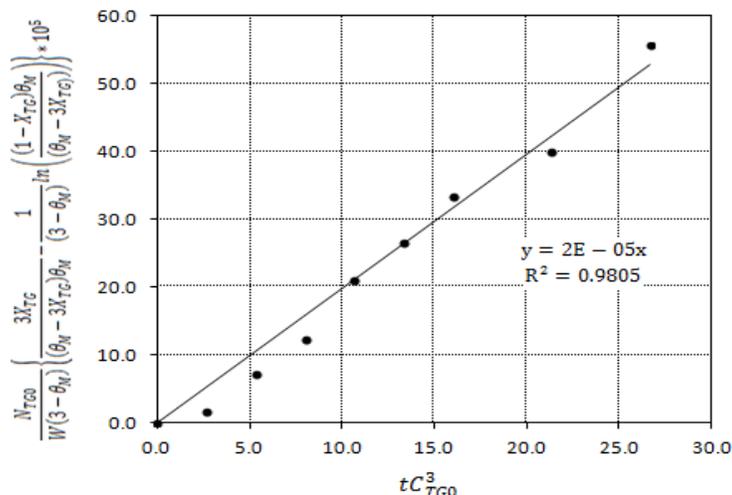


Figura 3. 7. Distribución de los datos experimentales con respecto a la ecuación (3.17) para la relación molar metanol: aceite 12:1

La Figura 3.7, muestra el comportamiento de la cinética para el caso ocho a partir de los datos experimentales para la relación molar metanol: aceite 12:1. Los resultados obtenidos de R^2 y la constante de velocidad de reacción para la relación molar metanol: aceite 9:1 para los distintos casos aplicando las ecuaciones (3.10) a (3.17) se muestran en la Tabla 3.12.

Tabla 3. 11. Valores de R^2 y de la constante de velocidad de reacción para relación molar metanol: aceite 9:1

No. De Caso	α	β	R^2	Constante de velocidad ($L^{\alpha+\beta}/\text{mol}^{\alpha+\beta-1}$)*($\text{gr}^{-1}\text{cat. min}^{-1}$)
1	0	0	-0.185	0.00009
2	1	0	0.9061	0.0004
3	0	1	-0.031	0.00005
4	1	1	0.9427	0.00008
5	2	0	0.7947	0.0059
6	0	2	0.9768	0.000007
7	2	1	0.7815	0.0012
8	1	2	0.9667	0.00001

Con respecto a la Tabla 3.12, se observa que nuevamente se repite que los valores de R^2 más convincentes son el del caso 2, 4, 6 y 8 al obtenerse un coeficiente de correlación mayor de 0.90, por tal

índole en la Figura 3.8 se muestran las respectivas gráficas de residuales para cada uno de los casos antes mencionados para la relación molar metanol: aceite de cártamo 9:1.

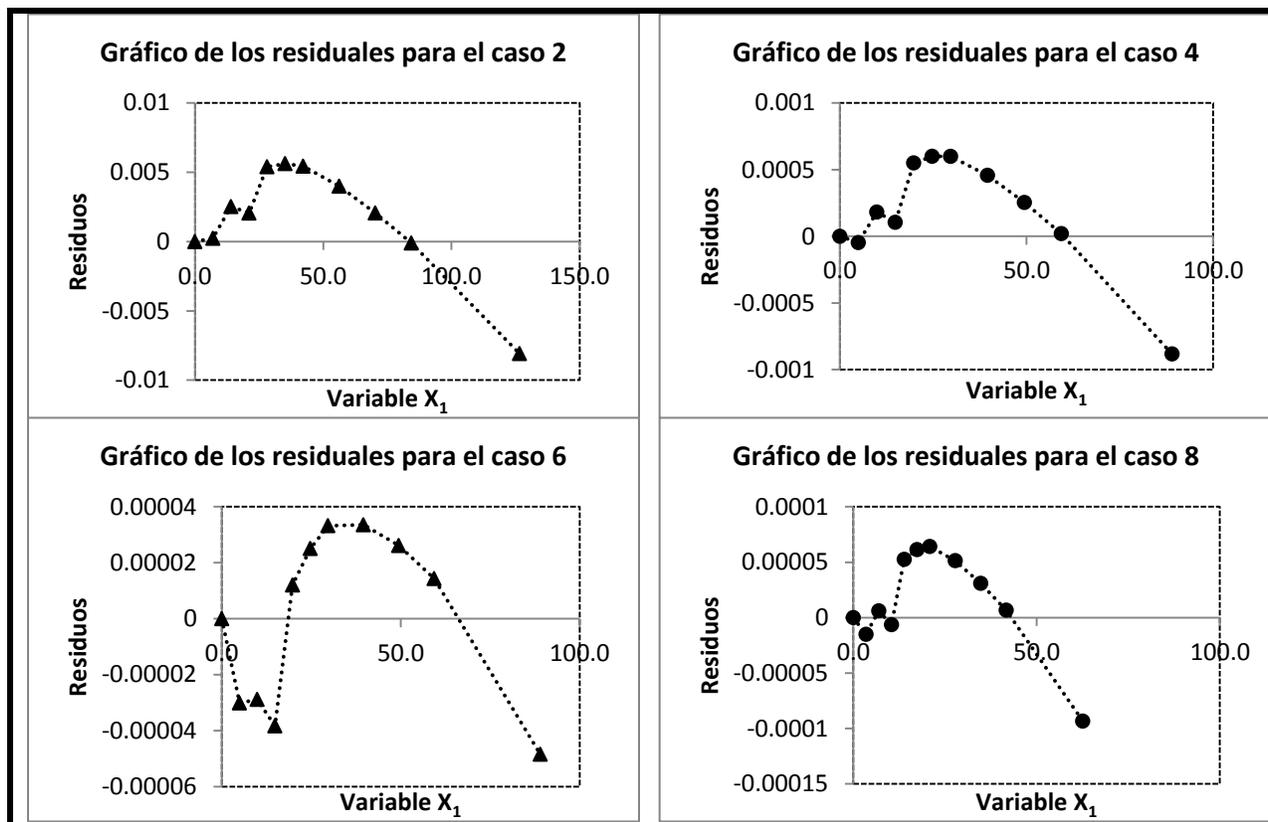


Figura 3. 8. Gráficos de residuales para los casos 2, 4, 6 y 8 para la relación molar metanol: aceite de cártamo 9:1

De acuerdo con la Figura 3.8, se observa que el mejor ajuste de datos para los primeros cuatro puntos son los que tienen un mejor comportamiento y a partir de los siguientes puntos en cada caso se sigue una tendencia parecida, entonces se opta un tercer orden de reacción global para la reacción con relación molar metanol: aceite 9:1 con una constante de velocidad de $1 \times 10^{-5} \text{ (L}^3/\text{mol}^2) \cdot (\text{gr}^{-1}\text{cat. min}^{-1})$, para el catalizador $\text{Na}_2\text{O-4.5\%/NaX}$. En la Figura 3.9 se muestra la distribución de los datos experimentales para el caso 8.

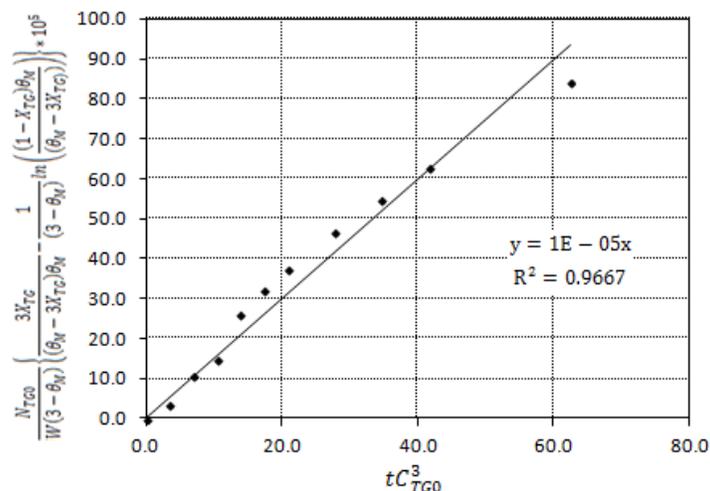


Figura 3. 9. Distribución de los datos experimentales con respecto a la ecuación (3.17) para la relación molar metanol: aceite 9:1.

Respecto a la anterior figura, se observa el comportamiento de los datos experimentales para la relación molar 9:1 en la que se muestra que el último dato experimental al igual que los datos segundo, quinto, sexto, séptimo y octavo se encuentran más desviados para este modelo.

Los resultados obtenidos de R^2 y la constante de velocidad de reacción para la relación molar metanol: aceite 6:1 para los distintos casos aplicando las ecuaciones (3.10) a (3.17) se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3. 12. Valores de R^2 y de la constante de velocidad de reacción para relación molar metanol: aceite 6:1

No. De Caso	α	B	R^2	Constante de velocidad ($L^{\alpha+\beta}/mol^{\alpha+\beta-1}$)*($gr^{-1}cat. min^{-1}$)
1	0	0	-0.602	0.00009
2	1	0	0.807	0.0003
3	0	1	-0.269	0.00007
4	1	1	0.9129	0.0001
5	2	0	0.8992	0.0028
6	0	2	0.9885	0.00001
7	2	1	0.875	0.0009
8	1	2	0.969	0.00003

De acuerdo con los resultados observados en la Tabla 3.13, se presenta un caso similar al de las anteriores relaciones molares metanol: aceite de cártamo mencionadas; sin embargo, únicamente estamos tomando en cuenta las correlaciones mayores a 0.90, las cuales corresponden al caso 4, 6 y 8, en los que su gráfico de residuales se muestra en la Figura 3.10.

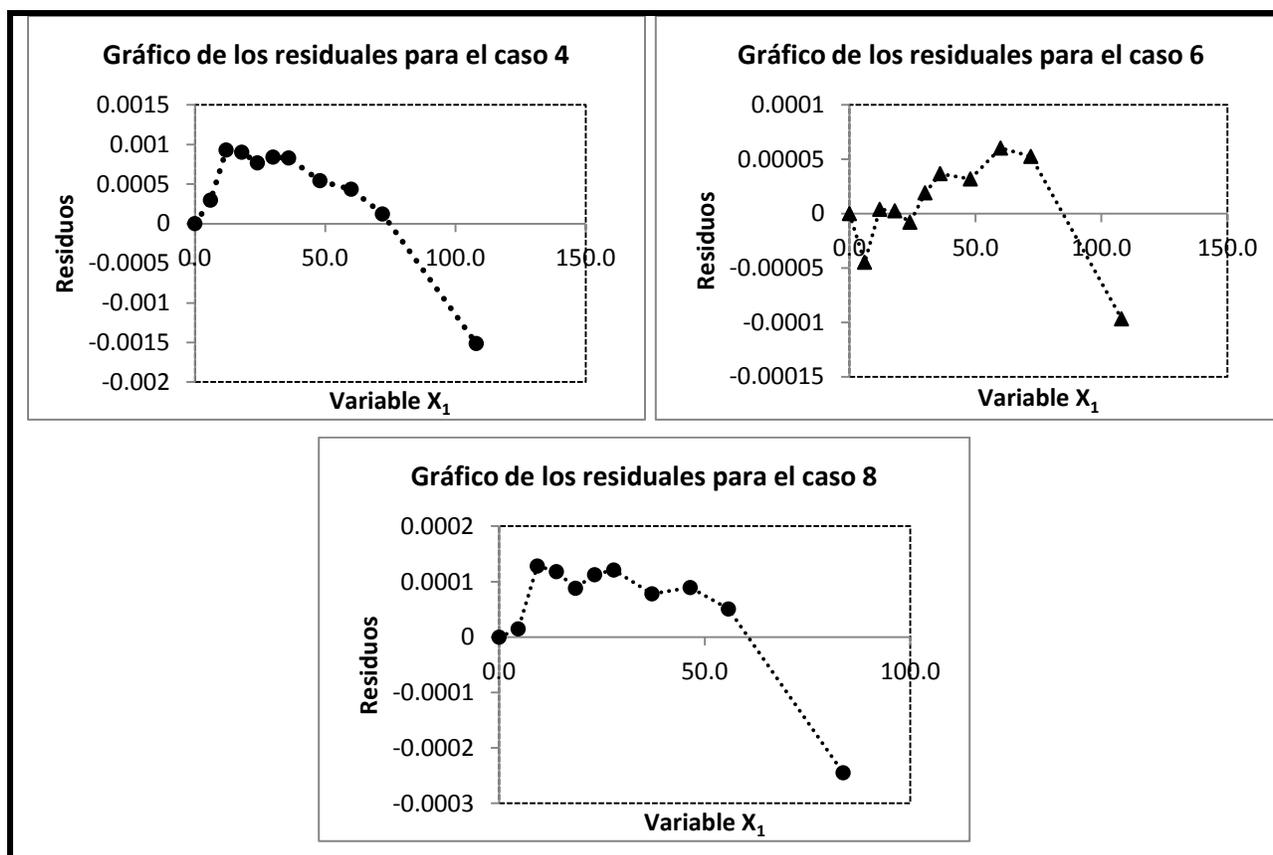


Figura 3. 10. Gráficos de residuales para los casos 4, 6 y 8 para la relación molar metanol: aceite de cártamo 6:1

En la Figura 3.10 se observa que el mejor ajuste de los datos experimentales con los calculados corresponde al caso 6; sin embargo, este orden de reacción de reacción global que corresponde a un segundo orden, en función de la concentración del metanol, este se descarta debido a que más del 90% de órdenes de reacción reportadas para la reacción de transesterificación utilizando catalizadores heterogéneos no reportan un orden cero con respecto a la concentración de los triglicéridos, así que de acuerdo con los gráficos de residuales para la relación molar metanol: aceite de 6:1, se observa que el gráfico para el caso ocho representa un mejor ajuste seguido del caso seis, por tal razón se elige que el

orden de reacción para esta relación molar es de tercer orden global con una constante de velocidad de reacción de $3 \times 10^{-5} \text{ (L}^3/\text{mol}^2) \cdot \text{gr}^{-1} \cdot \text{cat.} \cdot \text{min}^{-1}$). En la Figura 3.11 se muestra la distribución de los datos experimentales para el caso 8.

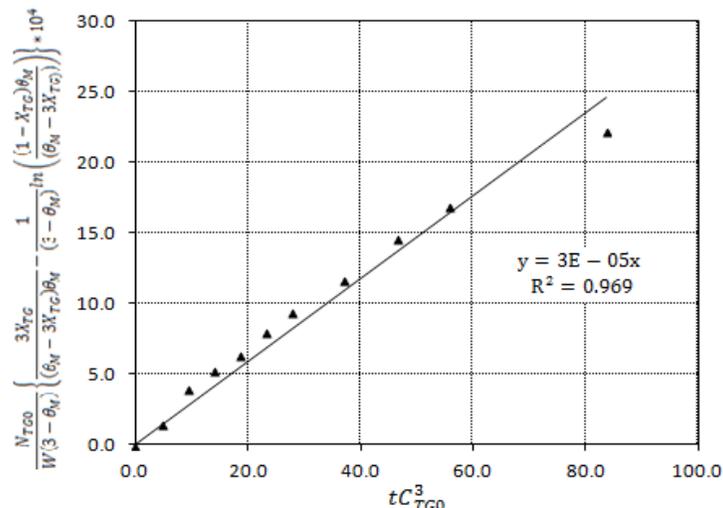


Figura 3. 11. Distribución de los datos experimentales con respecto a la ecuación (3.17) para la relación molar metanol: aceite 6:1.

De acuerdo con la Figura 3.11, se observa que el comportamiento de los datos experimentales para la relación metanol: aceite de cártamo 6:1, se ajustan al modelo propuesto a excepción del último dato que muestra una mayor desviación.

Entonces el orden de reacción correspondiente al catalizador heterogéneo básico $\text{Na}_2\text{O-4.5\%/NaX}$ para la reacción de transesterificación de aceite de cártamo con metanol es de primer orden con respecto a los triglicéridos y de segundo orden con respecto a la concentración del metanol para las tres diferentes relaciones molares metanol: aceite de cártamo a 60°C (ec. (3.18)), al hacer una comparación de la cinética de reacción obtenida con respecto a las reportadas para catalizadores heterogéneos se observa que hay una similitud con respecto a la concentración de triglicéridos para catalizadores como KOH/MgO , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita) y CaO .

Por otro lado la mayoría de las cinéticas reportadas para catalizadores heterogéneos el orden de reacción con respecto a la concentración de metanol es menor que el orden de la concentración de los

triglicéridos a excepción de $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ (Hidrotalcita) que reporta un orden para la concentración de triglicéridos de 0.70 y de 1.92 para el metanol a 60°C y de 0.54 para la concentración de triglicéridos y de 1.10 para la concentración del metanol a 120°C, dicha cinética muestra una similitud para la cinética de reacción del presente trabajo.

$$-r'_{TG} = k' C_{TG} C_M^2 \quad (3.18)$$

Donde k' tiene un valor de: 2×10^{-5} , 1×10^{-5} y 3×10^{-5} $L^3/mol^2 \cdot (gr^{-1} \cdot cat. \cdot min^{-1})$, para las relaciones molares metanol: aceite de cártamo 12:1, 9:1 y 6:1 respectivamente.

De acuerdo con las cinéticas de reacción obtenidas para cada una de las diferentes relaciones molares para la reacción de transesterificación de metanol con aceite de cártamo catalizada con Na_2O/NaX , puede estar limitada por la transferencia de masa externa debido a la presencia de tres fases (líquido-líquido-sólido) en la que la concentración de los sitios activos en la superficie del catalizador (sólido) determina la cinética de reacción, sin embargo se tendría que proponer un mecanismo de reacción para afirmar dicha postulación.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

- Se probó la actividad catalítica del óxido de sodio soportado en una zeolita NaX, en la reacción de transesterificación, obteniendo un biocombustible cuya composición es del 97.8% en peso de ésteres metílicos, y éste cumple con especificaciones establecidas en la norma europea UNE-EN-14214.
- El material Na₂O-4.5%/NaX, se puede emplear como catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de cártamo a condiciones moderadas de operación: temperatura de 60°C, 3 h de tiempo de reacción y presión atmosférica.
- Dentro de la gama de las relaciones molares empleadas se obtuvieron los mejores resultados para 12:1 y 9:1, sin embargo esta última es la relación óptima debido a que la diferencia en cuanto al contenido de ésteres metílicos no es significativa con respecto a la relación 12:1.
- La cinética de reacción de acuerdo a la relación óptima metanol: aceite 9:1 obtenida, fue de primer orden con respecto a la concentración de triglicéridos y de segundo orden con respecto a la concentración del metanol dando como resultado un tercer orden de reacción global, con una constante de velocidad de $1 \times 10^{-5} \text{ (L}^3/\text{mol}^2) \cdot \text{(gr}^{-1}\text{cat. min}^{-1}\text{)}$.

5. ANEXOS

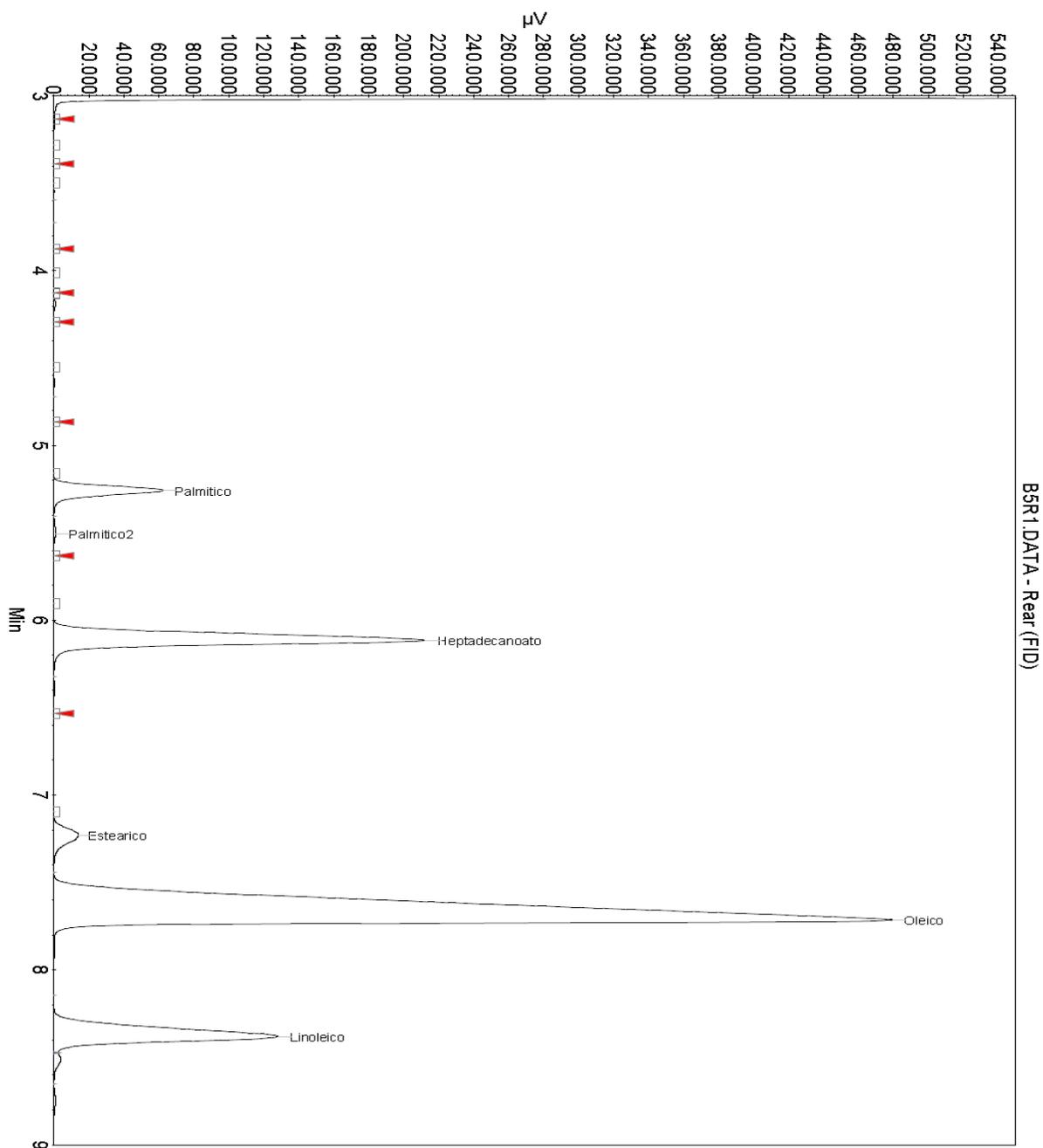
5. ANEXOS

ANEXO A. Cromatograma del contenido de ésteres metílicos para la relación 12:1

Chromatogram : B5R1_channel1

System : cp.3800
Method : 2FAME con AS split 100
User : User1

Acquired : 09/05/2013 16:06:11
Processed : 05/06/2013 12:15:35
Printed : 05/06/2013 12:16:15

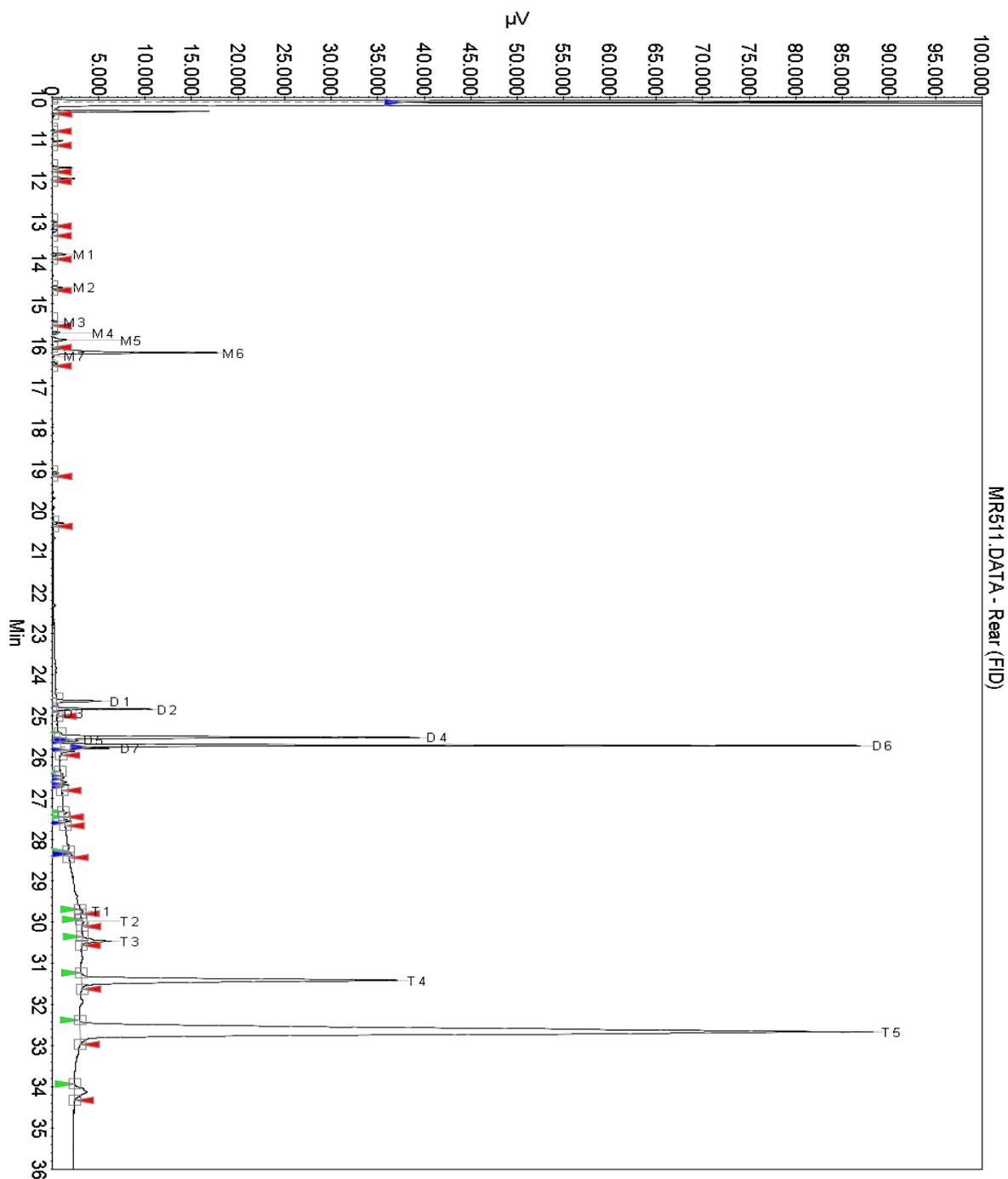


ANEXO B. Cromatograma del contenido de tri-di y monoglicéridos a los 10 minutos (12:1)

Chromatogram : MR511_channel1

System : cp 3800
Method : Copia de trigliceridos DBHT5 nov2012
User : User1

Acquired : 03/04/2013 11:08:24
Processed : 03/04/2013 16:52:53
Printed : 05/06/2013 12:58:41

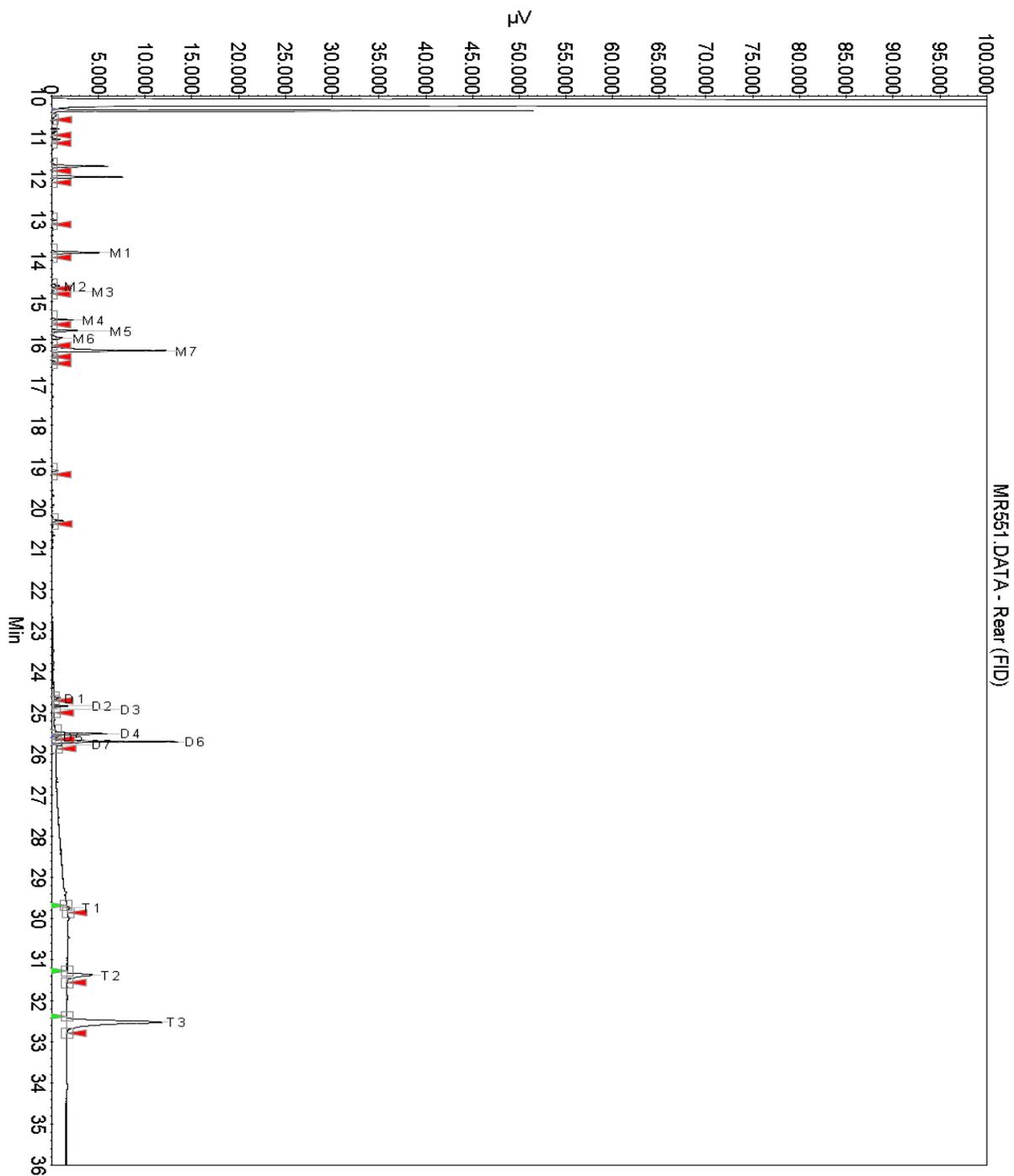


ANEXO C. Cromatograma del contenido de tri-di y monoglicéridos a los 50 minutos (12:1)

Chromatogram : MR551_channel1

System : cp 3800
Method : Copia de trigliceridos DBHT5 nov2012
User : User1

Acquired : 03/04/2013 14:16:46
Processed : 03/04/2013 17:05:11
Printed : 05/06/2013 12:57:47

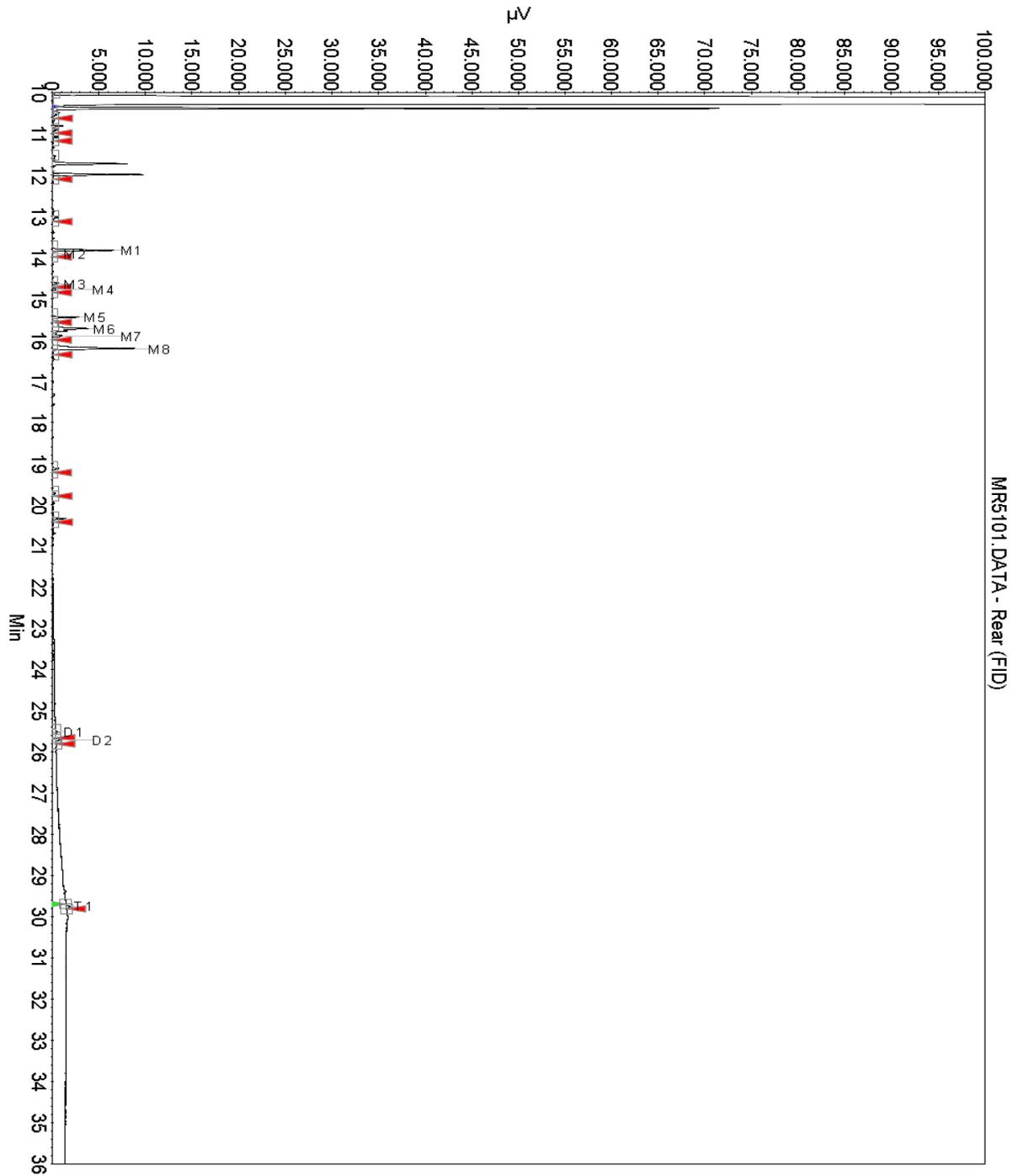


ANEXO D. Cromatograma del contenido de tri-di y monoglicéridos a los 180 minutos (12:1)

Chromatogram : MR5101_channel1

System : cp 3800
Method : Copia de trigliceridos DBHT5 nov2012
User : User1

Acquired : 04/04/2013 10:32:49
Processed : 04/04/2013 17:22:16
Printed : 05/06/2013 12:59:16



ANEXO E. Fórmulas
Ecuación para calcular el peso del acetato de sodio

$$\text{peso de acetato de sodio} = \frac{(\text{g de zeolita})(\% \text{ de metal})(\text{Peso molecular del Acetato de sodio})}{(\text{Peso Molecular del sodio})(100)} \quad (5.1)$$

Ecuación para calcular la basicidad

$$\frac{\text{mmol}}{\text{g}} = \frac{(0.01 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}})(\text{mL gastados de la solución de ácido benzoico})}{\text{g de la muestra}} \quad (5.2)$$

Ecuación para calcular la viscosidad

$$v = k * t \quad (5.3)$$

Donde:

v es la viscosidad cinemática (cSt)

t es el tiempo (s)

k es la constante del viscosímetro y tiene como valor 0.00784

Ecuación para calcular el contenido de esteres metílicos

$$C = \left(\frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \right) \left(\frac{C_{EI} * V_{EI}}{m} \right) (100\%) \quad (5.4)$$

Donde

$\sum A$ Es el área total de los picos desde el éster metílico de C_{14} hasta el de $C_{24:1}$;

A_{EI} Es el área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico;

C_{EI} Es la concentración de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en miligramos por mililitro (10mg/mL);

V_{EI} Es el volumen de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en mililitros (5 mL);

m Es la masa de la muestra, en miligramos (250mg).

Ecuación para el contenido de monoglicéridos

Se obtuvo la curva de calibración de acuerdo a la Norma Europea UNE-EN 14105

El porcentaje en masa de monoglicéridos se calculó de acuerdo con la ecuación (5.5)

$$\% \frac{m_1}{m_2} = (a * \sum A_M + b) \left(\frac{100\%}{m_2} \right) \quad (5.5)$$

Donde:

m_1 es la masa de monoglicéridos en la muestra leída (mg)

m_2 es la masa de la muestra de biodiesel (100 mg)

a constante obtenida de la curva de calibración (0.0009 mg/ [μ V.Min])

$\sum A_M$ es la suma de todas las áreas de los picos de monoglicéridos

b constante obtenida de la curva de calibración (0.1502 mg)

Ecuación para el contenido de diglicéridos

Se obtuvo la curva de calibración de acuerdo a la Norma Europea UNE-EN 14105

El porcentaje en masa de diglicéridos se calculó de acuerdo con la ecuación (5.6)

$$\% \frac{m_1}{m_2} = (a * \sum A_D + b) \left(\frac{100\%}{m_2} \right) \quad (5.6)$$

Donde:

m_1 es la masa de diglicéridos en la muestra leída (mg)

m_2 es la masa de la muestra de biodiesel (100 mg)

a constante obtenida de la curva de calibración (0.0019 mg/ [μV.Min])

$\sum A_D$ es la suma de todas las áreas de los picos de diglicéridos

b constante obtenida de la curva de calibración (0.011 mg)

Ecuación para el contenido de triglicéridos

Se obtuvo la curva de calibración de acuerdo a la Norma Europea UNE-EN 14105

El porcentaje en masa de triglicéridos se calculó de acuerdo a la ecuación (5.7)

$$\% \frac{m_1}{m_2} = (a * \sum A_T + b) \left(\frac{100\%}{m_2} \right) \quad (5.7)$$

Donde:

m_1 es la masa de triglicéridos en la muestra leída (mg)

m_2 es la masa de la muestra de biodiesel (100 mg)

a constante obtenida de la curva de calibración (0.0041 mg/ [μV.Min])

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

b constante obtenida de la curva de calibración (0.0229 mg)

Ecuación para los moles de triglicéridos

$$(90\text{mL}) \left(\frac{\%m_T}{100\%} \right) \left(\frac{0.916\text{gr}}{\text{mL}} \right) \left(\frac{1\text{ mol TG}}{870.5\text{gr TG}} \right) = \text{moles de TG} \quad (5.8)$$

Donde los 90 mL es la cantidad de aceite usado en la reacción

$\%m_T$ es el porcentaje en masa en cuanto al contenido de triglicéridos

Ecuación para los moles de Metanol

$$(CM) \left(\frac{0.792\text{ gr MeOH}}{\text{ml MeOH}} \right) \left(\frac{1\text{ mol MeOH}}{32.04\text{ gr MeOH}} \right) = \text{moles de MeOH} \quad (5.9)$$

Donde:

CM es la cantidad de metanol utilizada para la reacción en mL, para cada reacción de 23, 34.5 y 46 con relación molar metanol: aceite 6:1, 9:1 y 12:1 respectivamente.

Ecuación para la concentración de triglicéridos

$$\left(\frac{\text{moles de TG}}{Vr} \right) \left(\frac{1000\text{ mL}}{1\text{ L}} \right) = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (5.10)$$

Donde:

Vr es la cantidad de volumen de la reacción en mL de 113, 124.5 y 136 para la relación molar metanol: aceite 6:1, 9:1 y 12:1, respectivamente.

Ecuación para la concentración de metanol

$$\left(\frac{\text{moles de MeOH}}{V_r}\right)\left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right) = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (5.11)$$

Donde:

V_r es la cantidad de volumen de la reacción en mL de 113, 124.5 y 136 para la relación molar metanol: aceite 6:1, 9:1 y 12:1, respectivamente.

6. REFERENCIAS

6. REFERENCIAS

- [1] Varsha B., Anajali P. 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids. *Applied Catalysis A: General*. 2011; 403: 161-172.
- [2] Mittelbach M, Renschmidt C. *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*. 1a ed. Austria: Boersedruck Ges.m.b.H; 2004
- [3] Especificaciones del gasóleo (a) y biodiesel [página de internet]. España; 2004 [consulta Enero 2012]. Disponible en http://www.wearcheckiberica.es/boletinMensual/PDFs/ESPECIFICACIONES_DEL_GASOLEO_Y_BIODIESE L.pdf
- [4] García J. M., García J. A. *Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol*. *Virtual Pro*. 2007; 65.
- [5] Propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel [página de internet]. España; 2004 [Consulta Enero 2012]. Disponible en <http://www.wearcheckiberica.es/documentacion/doctecnica/combustibles.pdf>
- [6] ¿Qué es el biodiesel? [Página de internet]. España; 2006 [Consulta Enero 2012]. Disponible en <http://www.biodieselpain.com/que-es-el-biodiesel/>
- [7] Viscosidad [página de internet]. México; 2009 [Consulta Enero 2012]. Disponible en: <http://www.mitecnologico.com/iem/Main/ViscosidadAbsolutaYViscosidadCinematica>
- [8] Zhang Y, Dubé MA, McLean D. D., Kates M. Biodiesel production waste cooking oil: 1. Process and technological assessment. *Bioresource Technology*. 2008; 89: 1-16.
- [9] Smith J. M. *Ingeniería de la cinética Química*. 1ª ed. México: Ed. Compañía editorial Continental, S. A. de C. V.; 1896.
- [10] Ganesan, Devanesan, et. al., An overview on the recent advances in the transesterification of vegetable oils for biodiesel production using chemical and biocatalysts, *Rev Environ Sci Biotechnol* ,2009, 8:367–394.

-
- [11] Microemulsiones: estructura y aplicaciones [página de internet]. México; 1990 [consulta Enero 2012]. Disponible en <http://www.ejournal.unam.mx/cns/no20/CNS02004.pdf>
- [12] Pirólisis y Biomasa [Página de internet]. Guatemala; 1992 [Consulta Febrero 2012]. Disponible en <http://www.cengicana.org/>
- [13] Levenspiel O. Ingeniería de las reacciones Químicas. 2ª ed. México: Ed. Ediciones Repla S. A.; 1987
- [14] Scott F. H. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. 3ª. Ed. México: Pearson Educación de México, S. A. de C.V.; 2001.
- [15] Abebe K. E., Yohannes K., Rolando Z. Inorganic Heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Science Direct*. 2011; 35: 3787-3809.
- [16] Özlem O., Evren B., Mete K. Coprolysis of Seyitömer-Lignite and Safflower Seed: Influence of the Blending Ratio and Pyrolysis Temperature on Product Yields and Oil Characterization. *Energy & Fuels*. 2007; 21: 3049-56.
- [17] *Carthamus tinctorius* [Página de internet]. Estados Unidos; 2006 [Consulta Mayo 2013]. Disponible en http://es.wikipedia.org/wiki/Carthamus_tinctorius
- [18] Umer R., Farooq A. Production of biodiesel through Base-Catalized Transesterification of safflower Oil Using an Optimized Protocol. *Energy & Fuels*. 2008; 22: 1306-12.
- [19] Jiayu X., Hiroaki I. Shiro S. Kinetics in the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. *Fuel*. 2009; 88: 282-6.
- [20] Bi-Zeng Z., Mary A. W., Michel L., Jason M. N., Katherine N. R., Stanley C., Michael G. Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite. *Chem. Mater*. 2002; 14: 3636-42.
- [21] Borges M.E., Díaz L., Gavín J., Brito A. Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements. *Fuel Processing Technology*. 2011; 92: 597-599.
- [22] Gunvachai K., Hassan M., Shama G., Hellgardt K. A new solubility model to describe biodiesel formation kinetics. *Institution of Chemical Engineers* 2007; 85:383-9

-
- [23] Ramezani K., Rowshanzamir S., Eikani M. Castor oil transesterification reaction: Akinetic study and optimization of parameters. *Energy* 2010; 35:4142-48
- [24] Siddharth J., Sharma M., Shalini R. Acid base catalyzed transesterification kinetics waste cooking oil. *Fuel Processing Technology* 2011; 92:32-8
- [25] Abraham C., María R., Ángel P. Kinetics of chemical interestiication of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chemical Engineering Journal* 2011; 171:1324-32
- [26] Siddharth J., Sharma M. Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil. *Bioresource Technology* 2010; 101:7701-6
- [27] Sanaz S., Gek C., Rozita Y. The evaluation of various kinetic models for base catalyzed ethanolysis of palm oil. *Bioresource Technology* 2012; 104:1-5
- [28] Gemma V., Mercedes M., José A., Alfredo E. Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005; 44:5447-54
- [29] Vicent G., Coteron A., Martinez M., Aracil J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*. 1998; 8: 29-35.
- [30] Singh AK, Fernando SD. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. *Chemical Engineering Technology*. 2007; 30:1716-20
- [31] Singh AK, Fernando SD. Preparation and reaction kinetics studies of Na-based mixed metal oxide for transesterification. *Energy Fuels*. 2009; 23:5160-4
- [32] Huang K, Zhang S, Xu Q, Ren Z, Yan Y. Kinetics of transesterification crude soybean oil to biodiesel catalysed by magnesium methoxide. *International Journal of Global Energy Issues* 2009; 31:251-61
- [33] Shu Q, Gao J, Liao Y, Wang J. Reaction Kinetics of Biodiesel Synthesis from Waste Oil Using a Carbon-based Solid Acid Catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2011; 19:163-8
- [34] Oguzhan I., Nilgun A. Determination of reaction orders for the transesterification of canola oil with methanol by using KOH/MgO as heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012; 126:342-6

-
- [35] Zubir M., Chin S. Kinetics of Modified Zirconia-catalized Heterogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production. *Journal of Applied Sciences* 2010; 10:2584-9
- [36] Oguzhan I. Reaction Kinetics of dolomite catalized transesterification of canola oil and metanol. *Fuel Processing Technology* 2012; 9:62-6
- [37] Vujcic Dj., Comic D., Zarubica A., Micic R., Boskovic G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel* 2010; 89:2054-61
- [38] Liping Z., Boyang S., Zhong X., Qun L., Shuzhen S. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. *Bioresource Technology* 2010; 101:8144-50
- [39] Vlada B., Olivera S., Zoran B., Miodrag L., Dejan U. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel* 2009; 88:1554-62
- [40] Amornmart C., Nisarath P., James G. Kinetics of hydrotalcite catalyzed transesterification of tricaprylin and methanol for biodiesel synthesis. *Chemical Engineering Journal* 2011; 168:333-40
- [41] Alok K., Sandun D. Reaction Kinetics of Soybean Oil Transesterification Using Heterogeneous Metal Oxide Catalysts. *Chemical Engineering Technology Journal* 2007; 12:1716-20
- [42] Prafulla P., Veera G., Saireddy P., Shuguang D. Transesterification kinetics of *Camelina sativa* oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions. *Chemical Engineering Journal* 2011; 168:1296-300
- [43] Dussadee R., Adam P., Anusith T., Penjit S. Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia. *Renewable Energy* 2011; 36:2679-86
- [44] Telebian K., Nor A., Alireza Z., Iman N. Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model. *Applied Energy* 2012; 1-10