



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTABLECIMIENTO DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA
UN REACTOR CONTINUO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ALFREDO EVANGELISTA FLORES



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Dr. M. Javier Cruz Gómez

VOCAL: Profesora: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

SECRETARIO: Profesora: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. Martin Rivera Toledo

2° SUPLENTE: Profesor: Dr. Néstor Noé López Castillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA, CONJUNTO E

LABORATORIO 212

ASESOR DEL TEMA: DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ

SUPERVISOR TÉCNICO: DR. NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

SUSTENTANTE: ALFREDO EVANGELISTA FLORES

- Agradecimiento

Agradezco a mi padre, que fue el hombre más grande que yo he conocido a quien le debo mucho de lo que soy y por quien luchare para llegar a ser alguien.

A mi madre por todo su cariño por el sustento y por ser la base de todos mis esfuerzos.

A Carina y Rogelio, por todo el apoyo hasta ahora brindado. Y por ser mis grandes amigos.

A mis hermanos por ser como son, porque de todos ellos he recibido algo que me ha llevado adelante.

A mis abuelas por ser como son y por estar ahí cuando se necesitan.

A la honorable UNAM, por permitirme ser parte de su alumnado.

A la magnífica Facultad de Química, por ser el lugar donde pase estos 5 años inolvidables.

Mi más sincero agradecimiento al laboratorio 212:

Al Doctor Javier y al Doctor Néstor por el apoyo y la guía para que este trabajo se materializara.

A Miriam, Fabiola, Vero, Fernando, Lalo y demás compañeros por su buena compañía.

Agradezco a mis amigos Cris, Edith, Marco, Gustavo, Jose Carlos, Javier, Phanie, Diana, Vero, Diego, Lalo, Marcia, Omar, Saúl, Uriel y a los demás que se me pasen, por todos los momentos pasados a lo largo de esta carrera.

- Dedicatorias

Le dedico esta tesis y mis 5 años de esfuerzo a mi padre, porque era uno de sus anhelos verme aquí, porque siempre me apoyo y porque sé que estaría orgulloso de mi.

Se la dedico también, a mi madre y a mi familia; esto es por ellos.

I.	Índice general	
I.	Índice general.....	I
II.	Índice de tablas.....	III
III.	Índice de imágenes y gráficas.....	IV
IV.	Abreviaturas.....	V
1.	Introducción.....	1
1.1.	Objetivo general.....	3
1.2.	Objetivos particulares.....	3
1.3.	Hipótesis.....	4
2.	Marco teórico.....	5
2.1.	Energía.....	5
2.2.	Panorama energético en México.....	9
2.3.	Bioenergéticos.....	14
2.4.	Biodiesel.....	15
2.5.	Cinética de una reacción química.....	18
2.6.	Reactores de Flujo Tapón (RFT).....	22
3.	Método experimental.....	25
3.1.	Producción del biodiesel (escala laboratorio).....	25
3.2.	Análisis cualitativo de biodiesel.....	31
3.3.	Obtención de curva de calibración.....	32
3.4.	Determinación de la cinética experimental de la reacción de biodiesel.....	33
4.	Resultados y discusión.....	34
5.	Proposición de experimento para un reactor real.....	46
5.1.	Modelo para un reactor real.....	51
6.	Conclusiones.....	57
7.	Referencias bibliográficas.....	58

8. Anexos.....	i
Anexo A: Cálculo de cantidades de reactivos.....	i
Anexo B: Lavados de biodiesel.....	ii
Anexo C: Cálculo del rendimiento de la reacción.....	iii
Anexo D: Bandas de absorción del espectro de IR medio.....	iv
Anexo E: Determinación de la rampa y tiempo de temperatura para el análisis de las muestras en el cromatógrafo de gases.....	v
Anexo F: Obtención de la curva de calibración.....	vii
Anexo G: Datos de las lecturas por triplicado para las muestras experimentales.....	viii
Anexo H: Calculo del peso molecular AS.....	x
Anexo I: Cálculo de la concentración de triglicéridos.....	xi

II. Índice de tablas

Tabla 1. Consumo final total de energía (PetaJoules), (Secretaría de Energía, 2011).	12
Tabla 2. Producción bruta de energía secundaria en los centros de transformación (PJ)	13
Tabla 3. Composición del aceite de soya (Weiss, 1983).	26
Tabla 4 Condiciones utilizadas en la parte experimental.	31
Tabla 5. Características fisicoquímicas del aceite de soya usado en los experimentos.	34
Tabla 6. Características físicas del metanol utilizado en los experimentos.	34
Tabla 7. Cantidades de reactivos, utilizadas en los primeros dos experimentos.	34
Tabla 8. Resultados de los dos primeros experimentos.	35
Tabla 9. Cantidades utilizadas en los experimentos 3 y 4.	35
Tabla 10. Resultados de los experimentos 3 y 4.	35
Tabla 11. Comparación de densidades de biodiesel obtenido con reportado en literatura.	37
Tabla 5. Resultados de áreas promediadas para cada muestra a diferentes temperaturas.	41
Tabla 13. Concentraciones (mol/L) de biodiesel en la mezcla de reacción para los experimentos 5, 6, 7, 8 y 9.	41
Tabla 6. Coeficiente de correlación y k para cada experimento comparando el 1er y 2do orden de reacción.	44
Tabla 7 Constantes de rapidez de reacción para diferentes temperaturas.	44
Tabla 16. Valores de concentración de biodiesel y área asociada para la calibración.	vii
Tabla 17. Lecturas del área correspondiente a la abundancia de biodiesel en la muestra, por triplicado.	viii

III. Índice de figuras y gráficas

Figura 1. Distribución de la oferta interna bruta de energía en 2010.	10
Figura 2. Estructura del consumo final de combustibles 2010.	11
Figura 3. Estructura del consumo final por tipo de energético 2010.	11
Figura 4. Reacción de transesterificación de un aceite vegetal con metanol.	17, 28
Figura 5. Esquema de un RFT que muestra la variación de propiedades en la coordenada z.	23
Figura 6. Reacción de saponificación para producir jabones.	28
Figura 7. Espectro de IR para el aceite de soya utilizado en los experimentos.	38
Figura 8. Espectro de IR de biodiesel obtenido experimentalmente.	38
Figura 9. Espectro IR de biodiesel a partir de aceite de soya (Bradley, 2007).	38
Figura 10. Diagrama del reactor, que se planea utilizar.	46
Figura 11. Modificación 1 (Alimentación al serpentín).	48
Figura 12. Modificación 2 (Descarga del serpentín).	49
Figura 13. Modificación 3 (Alimentación de reactivos).	49
Figura 14. Cromatograma del n-hexano HPLC.	v
Figura 15. Cromatograma para el biodiesel puro obtenido del experimento 6.	vi
Gráfica 1. Rendimiento de la reacción de Bd utilizando diferentes cantidades de catalizador.	36
Gráfica 2. Comportamiento cinético del biodiesel en reacciones a diferentes temperaturas.	42
Gráfica 3. Obtención de k, para el experimento a 50 °C con el análisis de primer orden.	43
Gráfica 4. Obtención de k, para el experimento a 50 °C para una reacción de segundo orden.	43
Gráfica 5. Obtención de los parámetros de Arrhenius con la regresión lineal de $\ln(k)$ y $1/T$.	45
Gráfica 6. Comparación teórica del rendimiento de la reacción a diferentes tiempos de residencia en un RFT a 60 °C.	55
Gráfica 7. Curva de calibración del biodiesel en el cromatógrafo de gases.	vii
Gráfica 8. Lecturas por triplicado y promedios para las muestras a 30 °C.	ix

IV. Abreviaturas

p. ej. – por ejemplo

SENER – Secretaría de Energía

PEMEX – Petróleos Mexicanos

GLP – Gas Licuado de Petróleo

RFT – Reactor de Flujo Tapón

IR – Infrarrojo

HPLC – High-performance liquid chromatography

Bd – Biodiesel

Trig – Triglicéridos

PJ - PetaJoule

RTC – Reactor Tubular Continuo

AS – Aceite de Soya

AG – Ácido graso

MeOH – Metanol

Vol. – Volumen

PM – Peso molecular

1. Introducción

El desarrollo económico de una nación está ligado directamente a las actividades económicas que se realicen ahí, todas las actividades que generen ganancias aportan al crecimiento económico de una región.

Las actividades que se realizan en cualquier rubro de la sociedad, se dividen en tres grandes áreas; primaria, secundaria y terciaria, estas son conocidas y bien diferenciadas unas de otras.

Cualquier actividad, requiere de energía para poder llevarse a cabo, y esta puede provenir de recursos humanos, recursos naturales o de recursos procesados, por lo que la demanda de energía es un campo de alta importancia en cualquier lugar donde se desarrollen actividades productivas.

En los tres niveles de actividades se requiere el uso de fuentes de energía provenientes del gas natural, carbón y del petróleo y sus derivados, como combustibles para el transporte, combustibles en plantas industriales e incluso en la vida doméstica. Su uso está tan expandido y generalizado que no se entendería el desarrollo de un lugar sin un indicador de consumo de productos combustibles.

En la actualidad nos enfrentamos al hecho de que se cuentan con reservas de combustibles fósiles que se están agotando a un ritmo considerable (University of Strathclyde Glasgow, 2007), lo que nos hace pensar en la futura escasez de estos recursos.

El consumo de combustibles se da principalmente en los países en vías de desarrollo que demandan una cantidad considerable de energía para el desarrollo de actividades productivas, especialmente en el desarrollo de actividades primarias y secundarias. El rápido crecimiento poblacional y el aumento en el nivel

de vida de una parte de la población, provoca que el consumo de energéticos vaya en aumento.

Los campos de desarrollo científico y de investigación en este aspecto, se han encaminado en las últimas décadas en desarrollar alternativas de producción de energía que reemplacen paulatinamente al uso de los combustibles fósiles. Tomando en cuenta que estas energías deben generar una menor cantidad de contaminantes en la medida de lo posible, deben de provenir de fuentes renovables y en el mejor de los casos, su costo debe ser competitivo con la generación de energía por vía de los hidrocarburos.

Por tal motivo, en este trabajo se explora el desarrollo de un modelo matemático para un reactor continuo de producción de biodiesel, como una alternativa energética para vehículos.

Se desarrolló un método experimental de laboratorio para la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol, en presencia de un catalizador básico de NaOH, primero modificando las proporciones de reactivos y catalizador, para obtener proporciones que generen el mejor rendimiento; y después la misma reacción a las temperaturas de 30, 40, 50, 60 y 70° C para encontrar los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius.

Con un desarrollo matemático se planteó el modelado de un reactor continuo tubular para obtener una ecuación de la reacción de producción de biodiesel en dicho reactor.

Finalmente se sugiere un método experimental para validar el modelo obtenido en un reactor tubular real, con una geometría no lineal, tomando en cuenta la aportación de esta geometría al rendimiento obtenido en el experimento.

1.1. Objetivo general

Estudiar la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol, para obtener proporciones de reactivo y catalizador que den la mejor conversión y los parámetros cinéticos de la ecuación de formación de esteres de metilo, para su posterior aplicación en un reactor real con el desarrollo teórico de un modelo que describa el comportamiento de un reactor tubular continuo con una geometría específica.

1.2. Objetivos particulares

1. Revisión bibliográfica sobre el biodiesel, (contexto actual, método experimental, cinética de reacción y análisis de parámetros).
2. Realización de pruebas a nivel laboratorio para la producción de biodiesel por medio de una transesterificación de aceite de soya con metanol a diferentes temperaturas, tomando muestras de la mezcla de reacción a diferentes tiempos.
3. Obtención de un biodiesel sin impurezas mediante lavados y realización de una curva de calibración con concentraciones conocidas de este biodiesel en un cromatógrafo de gases.
4. Obtención de concentraciones de biodiesel en la mezcla reaccionante y k de reacción de cada experimento, proponiendo un orden de reacción.
5. Obtención de los parámetros de Arrhenius a partir de los datos de k para cada experimento.
6. El desarrollo de un modelo teórico que describa el comportamiento de un reactor tubular continuo con una geometría específica.

1.3. Hipótesis

Sí se obtiene la cinética de la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol a nivel laboratorio, entonces se puede establecer un modelo matemático que dimensione a un reactor continuo a mayor escala.

2. Marco teórico

2.1. Energía

El Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española, define a la energía como la capacidad para realizar un trabajo. Es decir, que cualquier acción que ocurre en el universo es resultado de la aplicación de energía.

La energía utilizada en cualquier actividad económica, se pueden clasificar por su origen en dos grupos:

- Energía no renovable
- Energía renovable

Las fuentes de energía no renovable, son las más utilizadas en la actualidad, suelen coincidir prácticamente con las denominadas energías tradicionales, se les conoce así porque de éstas existen reservas limitadas desde el punto de vista del uso humano (de Lucas Martínez, 2004).

Se obtiene de: combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), combustibles nucleares (uranio y plutonio).

El **petróleo** es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como **petróleo crudo**; es de origen fósil, fruto de la transformación de materia orgánica procedente de zooplancton y algas. Actualmente, también es la principal fuente de energía en los países desarrollados.

El petróleo crudo no se usa como se extrae de la naturaleza, sino que se separa en mezclas más simples de hidrocarburos al someterlo a una serie de operaciones

y procesos. Dentro de estos procesos de transformación y separación, se obtienen (Broyna, y otros, 2001):

- Productos petroquímicos
- Gas combustible
- Gas licuado de petróleo
- Naftas
- Diesel
- Combustible de hornos y calderas
- Querosenos
- Grasas y aceites lubricantes
- Ceras
- Combustóleo pesado
- Asfaltos

La industria petroquímica elabora a partir del petróleo varios productos derivados, además de combustibles, como plásticos, derivados del etileno, pesticidas, herbicidas, fertilizantes o fibras sintéticas.

Diesel- También denominado **gasóleo ligero**, es un líquido de color blanco o verdoso y con una densidad aproximada a 850 kg/m^3 ($0,850 \text{ g/cm}^3$), compuesto fundamentalmente por parafinas y utilizado principalmente como combustible en motores diesel y en calefacción; su poder calorífico es de 8.800 kcal/kg . El gasóleo es más sencillo de refinar que las gasolinas, y contiene hidrocarburos con un punto de ebullición entre $180\text{-}360 \text{ }^\circ\text{C}$.

El **carbón** o **carbón mineral** es una roca sedimentaria de color negro, muy rica en carbono, utilizada como combustible fósil. Se origina por la descomposición de vegetales terrestres, hojas, maderas, cortezas, y esporas, que se acumulan en zonas pantanosas, lagunares o marinas, de poca profundidad. El carbón

suministra el 25% de la energía primaria consumida en el mundo, el segundo recurso más consumido, sólo detrás del petróleo (Secretaría de Energía, 2011).

El **gas natural** es otra fuente de energía no renovable, formada por una mezcla de gases ligeros que se encuentra en yacimientos de petróleo, disuelto o asociado con el petróleo o en depósitos de carbón. Aunque su composición varía en función del yacimiento del que se saca, está compuesto principalmente por metano en cantidades que comúnmente pueden superar el 90 ó 95% (p. ej., el gas no-asociado del pozo West Sole en el Mar del Norte), y suele contener otros gases como nitrógeno, CO₂, H₂S, helio y mercaptanos. Como fuentes adicionales de este recurso natural, se están investigando nuevos yacimientos de metano que, según estimaciones, pueden suponer, reservas energéticas muy superiores a las actuales de gas natural.

Los **combustibles nucleares**, liberan espontánea o artificialmente energía en las reacciones nucleares. Cuyo fin es la obtención de energía eléctrica, térmica y mecánica a partir de reacciones atómicas, tienen aplicación tanto para fines pacíficos como bélicos. Las reacciones se dan en los núcleos de algunos isótopos de ciertos elementos químicos (radioisótopos), siendo la más conocida la fisión del uranio-235 (²³⁵U), con la que funcionan los reactores nucleares.

Las energías renovables prácticamente coinciden con las llamadas energías alternativas, puesto que existen reservas ilimitadas de éstas desde el punto de vista del uso humano, son energías de reciente aparición cuya atención va en aumento, dadas las previsiones energéticas para el futuro (Brognia, y otros, 2001).

Dentro de las fuentes que se consideran en esta categoría tenemos: solar (heliotérmica y fotovoltaica), geotérmica, eólica, marina y biomasa.

La **energía solar** es la energía obtenida mediante la captación de la luz y el calor emitidos por el Sol. Se consideró una solución muy buena para las necesidades

energéticas de todos los países dada su universalidad y acceso gratuito. La contaminación que genera este tipo de energía, depende de la cantidad de celdas y el uso de éstas, ya que después de su vida útil, son difícilmente reciclables.

La **energía geotérmica** es aquella energía que se obtiene del aprovechamiento del calor interno de nuestro planeta. En la Tierra, a partir del suelo, la temperatura aumenta con la profundidad, es decir, existe un gradiente térmico, y por lo tanto, un flujo de calor desde el interior de la Tierra hacia el exterior. Ello es consecuencia de su estructura interna.

En determinados puntos de la Tierra el flujo de calor es, sin embargo, anormalmente elevado. Estas áreas con flujo elevado coinciden siempre con zonas de existencia de fenómenos geológicos singulares, como son una actividad sísmica elevada, la formación de cordilleras en épocas geológicas recientes y una actividad volcánica actual o muy reciente. La conversión de la energía geotérmica en electricidad consiste en la utilización de vapor en las zonas de actividad térmica, que pasa a través de una turbina que está conectada a un generador.

Energía eólica, es la energía obtenida del viento, es decir, la energía cinética generada por efecto de las corrientes de aire, y que es transformada en otras energías útiles para las actividades humanas. La energía del viento está relacionada con el movimiento de las masas de aire que se desplazan de áreas de alta presión atmosférica hacia áreas adyacentes de baja presión, con velocidades proporcionales al gradiente de presión. Los vientos son generados a causa del calentamiento no uniforme de la superficie terrestre por parte de la radiación solar.

La **energía marina** o energía de los mares (también denominada a veces energía de los océanos o energía oceánica) se refiere a la energía renovable producida por las olas del mar, las mareas, la salinidad y las diferencias de temperatura del océano. El movimiento del agua en los océanos del mundo crea un vasto almacén de energía cinética o energía en movimiento.

La formación de **biomasa** a partir de la energía solar se lleva a cabo por el proceso denominado fotosíntesis vegetal, que a su vez es desencadenante de la cadena biológica. La biomasa a través de estos procesos aprovecha la energía solar, mediante la transformación de compuestos de carbono. La energía almacenada en el proceso fotosintético puede ser posteriormente transformada en energía térmica, eléctrica o carburante, liberando de nuevo el dióxido de carbono almacenado.

Puede obtenerse también gas combustible, con procesos de descomposición de restos orgánicos (basura, vegetales y microorganismos de pantanos), en las plantas de tratamiento de estos restos (depuradoras de aguas residuales urbanas, plantas de procesado de basuras, de desechos orgánicos animales, y otros); el gas obtenido de esta forma, se denomina biogás.

2.2. Panorama energético en México

En el 2009, el 29.5% de la producción mundial de energía primaria, provino de derivados de petróleo crudo; perdiendo 0.5% respecto al año anterior, debido a la disminución de su producción.

El sector energético en México se divide en tres grandes áreas (SENER, 2003).

El sector de hidrocarburos, que tiene como principal entidad a Petróleos Mexicanos (PEMEX), conformada por 5 subsidiarias: PEMEX Exploración y Producción, PEMEX Refinación, PEMEX Gas y Petroquímica Básica, PEMEX Petroquímica y PEMEX Internacional. Por su parte, el Instituto Mexicano del Petróleo es una entidad paraestatal, que sirve de apoyo tecnológico a PEMEX, y un grupo de empresas privadas que se dedican a la distribución del gas natural.

El sector de la electricidad cuya entidad (Comisión Federal de Electricidad) genera casi la totalidad de la energía eléctrica del país y se encarga de su distribución (Torres Cruz, 2009). Y una serie de organismos que se encargan de la regulación de la distribución y consumo de energía en México, como la Comisión Reguladora de Energía, la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardas y el Instituto de Investigaciones Nucleares.

En 2009, México se ubicó en el 10° lugar en el mundo, de producción de energía primaria, aportando 1.8% de la energía mundial total. A su vez ocupó el vigésimo lugar mundial en volumen de energía exportada, ubicándose dos lugares abajo que en el año anterior. También en 2009, subió un puesto en la exportación de petróleo crudo, quedando en décimo primer lugar (Secretaría de Energía, 2011).

En 2010, la oferta interna bruta de energía en México fue de 8151.9 PetaJoules (PJ) principalmente de productos petrolíferos y derivados del gas natural. La distribución porcentual se muestra en la figura 1.

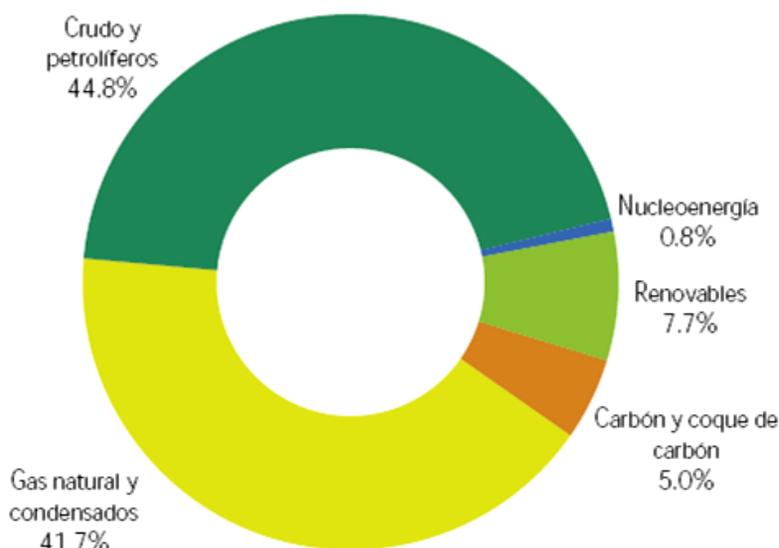


Figura 1. Distribución de la oferta interna bruta de energía en 2010 (Secretaría de Energía, 2011).

En la figura 2 se muestra el consumo total de combustibles en México para 2010, el cual correspondió a un valor energético igual a 4940 PJ; de esta cantidad, el

94.7% se destinó al consumo energético (transformación en energía mecánica, eléctrica, calorífica, etc.) mientras que el resto tuvo un uso final no energético, (como materia prima en petroquímica, elaboración de medicamentos, plásticos, agentes químicos varios, etc.)



Figura 2. Estructura del consumo final de combustibles 2010 (Secretaría de Energía, 2011).

Se observa en la figura 3 la distribución del uso de combustibles con consumo final energético, en la que se nota el dominio de los combustibles petrolíferos en ese año. Se observa que los mayores porcentajes se dan en gasolinas y diesel con un 48.1% del total del consumo energético final.

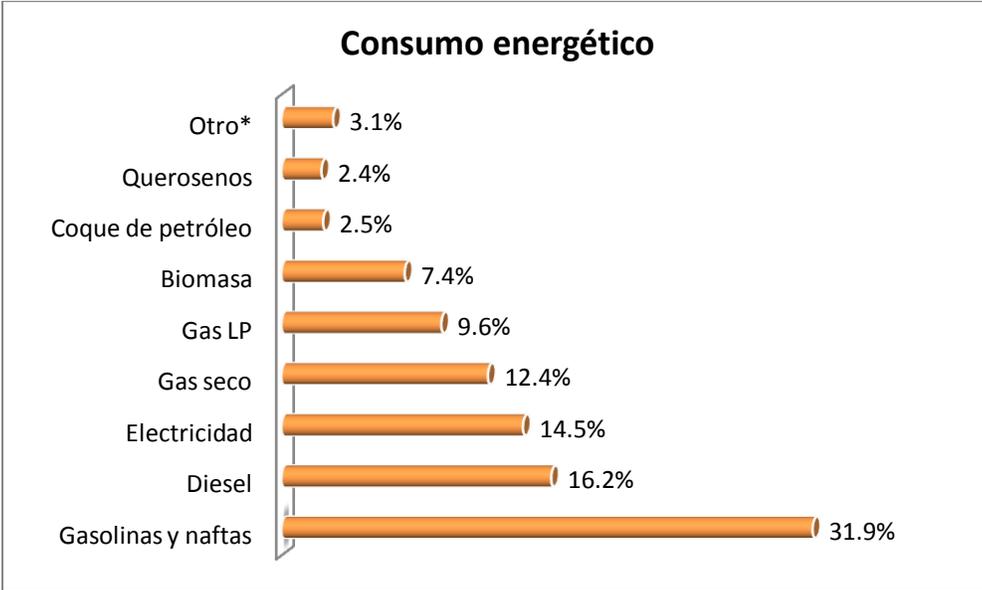


Figura 3. Estructura del consumo final por tipo de energético 2010 (Secretaría de Energía, 2011).

Cabe destacar que el uso de biocombustibles figura con un porcentaje bajo en el consumo energético y solo la leña y el bagazo tienen una participación importante en los porcentajes de consumo total de energía.

En la tabla 1 se muestra la variación de consumo de combustible entre 2009 y 2010 en los sectores más representativos; se observa que el consumo se centra en el transporte, el cual presentó un crecimiento de 0.89%, además de que hubo un crecimiento general del consumo de energéticos, exceptuando las actividades agropecuarias, que registraron un descenso de 2.03%.

Tabla 1. Consumo final total de energía (PetaJoules), (Secretaría de Energía, 2011).

	2009	2010	Variación porcentual (%) 2010/2009	Estructura porcentual (%)	
				2009	2010
Consumo final total	4815.67	4940.04	2.58	100.00	100.00
Consumo no energético total	225.63	262.24	16.23	4.69	5.31
Petroquímica de PEMEX	115.78	168.03	45.13	2.40	3.40
Otras ramas	109.84	94.22	-14.22	2.28	1.91
Consumo energético total	4590.04	4677.79	1.91	95.31	94.69
Transporte	2227.79	2247.73	0.90	46.26	45.50
Industrial	1306.83	1368.74	4.74	27.14	27.71
Residencial, comercial y público	908.33	917.22	0.98	18.86	18.57
Agropecuario	147.10	144.11	-2.03	3.05	2.92

Para el 2010, el consumo final total de energía en México con respecto al año anterior fue 1.9% mayor. En este año, la participación de los recursos provenientes de actividades petroleras en el presupuesto nacional fue de 33%, en parte por el aumento del 26% en el precio de la mezcla mexicana respecto al año anterior y a un aumento de 11.3% de las exportaciones de volumen de petróleo crudo.

Sin embargo, de 2009 a 2010, la producción de crudo, principal energético primario, sufrió un decremento de 0.8% debido a la caída en la producción del Activo Integral Cantarell en 18.5 puntos porcentuales.

La producción de gas natural también mostró una disminución de 3% en 2010, respecto al año anterior, aún con la disminución del 39.8% de volumen de gas enviado a la atmósfera.

La producción de carbón mineral también disminuyó en 2.5% y la producción de energía nuclear disminuyó 43.3% ocasionado por los trabajos de modernización y repotenciación en la Central Nucleoeléctrica Laguna Verde. Por otra parte, en este mismo periodo la producción de energías renovables totales en México, tuvo un aumento de 5.6%.

La producción de energía secundaria mostró la tendencia que se presenta en la tabla 2:

Tabla 2. Producción bruta de energía secundaria en los centros de transformación (PJ) (Secretaría de Energía, 2011).

	2009	2010	Variación porcentual (%) 2010/2009	Estructura porcentual (%)	
				2009	2010
Producción bruta	5529.01	5262.54	-4.82	100.00	100.00
Coquizadoras	46.77	58.6	25.29	0.85	1.11
Coque de carbón	46.77	58.6	25.29	0.85	1.11
Refinerías y despuntadoras	2842.66	2514.72	-11.54	51.41	47.79
Coque de petróleo	64.01	43.72	-31.70	1.16	0.83
Gas licuado	42.01	41.54	-1.12	0.76	0.79
Gasolinas y naftas	859.96	789.09	-8.24	15.55	14.99
Querosenos	114.07	105.33	-7.66	2.06	2.00
Diesel	700.14	600.31	-14.26	12.66	11.41
Combustóleo	862.82	754.3	-12.58	15.61	14.33
Productos no energéticos	105.23	89.44	-15.01	1.90	1.70
Gas seco	94.43	90.99	-3.64	1.71	1.73
Plantas de gas y fraccionadoras	1793.2	1816.09	1.28	32.43	34.51
Gas licuado	281.53	289.06	2.67	5.09	5.49
Gasolinas y naftas	143.26	146.36	2.16	2.59	2.78
Querosenos	0.06	0	-100.00	0.00	0.00
Combustóleo	0.03	0	-100.00	0.00	0.00
Productos no energéticos	90.44	86.5	-4.36	1.64	1.64
Gas seco	1277.89	1294.16	1.27	23.11	24.59
Electricidad	846.38	873.14	3.16	15.31	16.59

Se observa la disminución de la producción de gasolina y diesel y en general de la producción de combustible de refinerías y despuntadoras, dado el aumento en la exportación de crudo y la disminución en la extracción del mismo.

2.3. Bioenergéticos

Con los datos del punto anterior, se prevé la escasez de petróleo a mediano plazo, por lo que se ha optado por estudiar diversas alternativas de obtención de energía (Leung, y otros, 2009), en especial como combustibles para transportes, pues es el sector que más energía consume en el país.

Una de las alternativas que se plantean es la producción de bioenergéticos a partir de plantíos en sitios, que por sus características de baja fertilidad, o por causas de desastres naturales, no son utilizados como terrenos para cultivos convencionales (Torres Cruz, 2009).

La producción de biodiesel a partir de semillas que también son para consumo humano, puede representar un problema y un conflicto de intereses (Kulkarni, y otros, 2006), por lo que se plantea el uso de semillas que por su naturaleza no son aptas para consumo humano y que además éstas no abarquen los terrenos de cultivo convencionales.

Para poder establecer un proceso de producción de biodiesel que resulte óptimo en términos de calidad del producto, de tiempo de producción y de gasto energético y de materias primas, es necesario conocer lo más posible, el comportamiento de la reacción de producción de biodiesel, dada por una reacción de transesterificación, esto implica que se tengan que conocer los parámetros cinéticos de la reacción de generación de biodiesel.

2.4. Biodiesel

El biodiesel es un biocombustible líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales, con o sin uso previo, mediante procesos industriales de transesterificación, y que se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del diesel o gasóleo obtenido del petróleo.

El biodiesel puede mezclarse con diesel de petróleo en diferentes proporciones. Se utilizan notaciones abreviadas según el porcentaje por volumen de biodiesel en la mezcla con diesel de petróleo: B100 en caso de utilizar sólo biodiesel, u otras notaciones como B5, B15, B30 o B50, donde la numeración indica el porcentaje por volumen de biodiesel en la mezcla (Nani Guarieiro, y otros, 2008).

Ventajas

- Es renovable, no tóxico y biodegradable.
- No contiene azufre ni compuestos aromáticos.
- Su contenido de oxígeno favorece su capacidad de combustión.
- Tiene propiedades lubricantes.
- En porcentajes de hasta 20% con diesel de origen fósil, funciona en motores diesel sin necesidad de modificaciones al motor.
- Propicia el reciclamiento del CO₂.

Desventajas

- Pobre estabilidad a la oxidación (almacenaje).
- Dificultades para fluir a bajas temperaturas.
- Incompatibilidad con algunas máquinas diesel a proporciones altas de biodiesel (Lechón, y otros, 2006).

Procesos para la producción de biodiesel

- Transesterificación catalizada de aceites vegetales o grasas animales.
- Transesterificación de aceites vegetales con metanol en estado supercrítico.
- A partir de microalgas cultivadas en estanques o fotoreactores.

En este caso, se utilizó el método más común para la obtención de biodiesel, pues es el que se empleará en el reactor que se pretende diseñar, mismo que se planteó en los objetivos de esta tesis, una transesterificación catalizada de aceites vegetales.

La reacción de transesterificación es una reacción característica de los ésteres, y consecuentemente de los lípidos, los triglicéridos, principal componente de los aceites vegetales y grasas animales, reaccionan con alcoholes para intercambiar el grupo acilo.

Una vez mezclados los triglicéridos y el metanol, con un catalizador, (NaOH o KOH), a temperatura mayor a la temperatura ambiente en aproximadamente un par de horas se alcanza el equilibrio.

Para mejorar el rendimiento de la reacción, se puede optar por retirar parte de la glicerina formada o tener un exceso estequiométrico de metanol en la mezcla reaccionante.

Con estas condiciones, se puede asegurar un rendimiento mayor al 98% en un tiempo mayor a 90 minutos de reacción. En la figura 4 se esquematiza la reacción de transesterificación de un aceite vegetal con metanol:

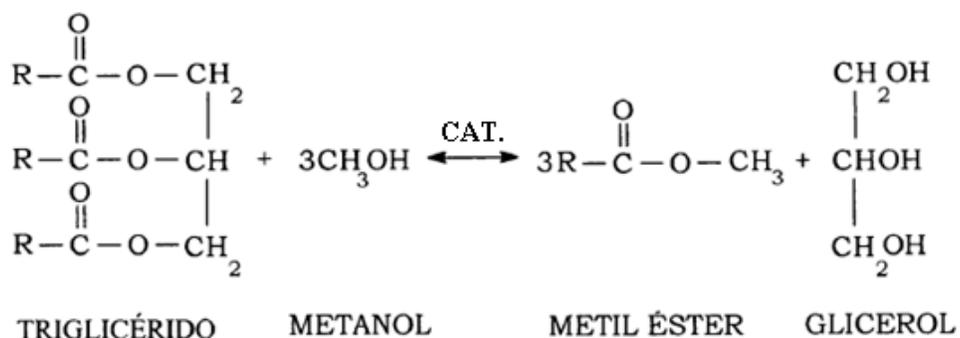


Figura 4. Reacción de transesterificación de un aceite vegetal con metanol.

La reacción de transesterificación mostrada arriba, se desarrolla en una proporción molar de alcohol a triglicérido de 3:1, reaccionando 1 mol de triglicérido con 3 moles de metanol (aunque se añade una cantidad adicional de alcohol para desplazar la reacción hacia la formación del éster metílico).

Además, la formación de la glicerina, inmisible con los ésteres metílicos, juega un papel importante en el desplazamiento de la reacción hacia los productos, alcanzándose conversiones cercanas al 100%.

Las diferentes reacciones que tienen lugar en la transesterificación, consisten químicamente en tres reacciones reversibles y consecutivas.

El triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada reacción un mol de éster metílico es liberado.

En la reacción de transesterificación se utiliza un catalizador para mejorar la rapidez de reacción y el rendimiento final, amén que sin él no sería posible alcanzar buenos rendimientos en la reacción.

Los catalizadores pueden ser ácidos homogéneos (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , RSO_3), ácidos heterogéneos (zeolitas, resinas sulfónicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2), básicos heterogéneos (MgO , CaO , $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$), básicos homogéneos (KOH , NaOH) o enzimáticos (Lipasas: *Candida*, *Penicillium*, *Pseudomonas*); de todos ellos, los

catalizadores que se suelen utilizar a escala comercial son los catalizadores homogéneos básicos ya que actúan mucho más rápido y además permiten operar en condiciones moderadas (Wright, y otros, 1944).

Para los experimentos se utilizó aceite de soya, porque se puede establecer como un estándar para diversos aceites vegetales, que reaccionan con metanol, mediante una catálisis básica con hidróxido de sodio (NaOH), para obtener la mezcla de ésteres de metilo (biodiesel).

La reacción es endotérmica, por lo que se recomienda que se lleve a cabo a temperaturas mayores a la temperatura ambiente, tomando en cuenta la temperatura de ebullición del metanol, que es de 64.7 °C.

2.5. Cinética de una reacción química

La cinética química es el estudio de la rapidez y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La rapidez se define como la masa (en moles) de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada (Smith, 1991).

No es necesario conocer el mecanismo de una reacción para diseñar un reactor. Lo que sí se necesita es una ecuación de rapidez satisfactoria. Sin embargo, el conocimiento del mecanismo es de gran valor para proyectar los datos de rapidez más allá de los experimentos originales y para generalizar o sistematizar la cinética de las reacciones.

No obstante, existen teorías postuladas para los mecanismos de muchas reacciones, que van desde los dos sistemas homogéneos en fase gaseosa hasta las reacciones complicadas de polimerización en las que intervienen etapas de iniciación, propagación y terminación.

El tratamiento cinético puede establecerse para una reacción global; en la literatura (Pinnarat, y otros, 2008), se simplifican los tres pasos de la reacción y se ignoran los intermediarios, para solo tener los parámetros cinéticos en función de una reacción; la formación de biodiesel, se supone una reacción hipotética de la forma:



La rapidez de reacción se define como:

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b$$

Las concentraciones de reactivos están elevadas a su correspondiente coeficiente cinético, sólo en el caso en el que la reacción sea elemental, los índices del orden de reacción serán iguales al coeficiente estequiométrico de los reactivos. Donde los corchetes denotan la concentración de cada una de las especies, "r" denota la rapidez de reacción y "k" es la constante de rapidez de reacción.

Una alta energía cinética propicia que se lleven a cabo reacciones, pero si las moléculas se mueven muy lento, éstas solo rebotarán al chocar con otras moléculas y la reacción no sucede.

Para que reaccionen las moléculas, éstas deben tener una energía cinética total que sea igual o mayor que cierto valor mínimo de energía llamado **energía de activación** (E_a). Una colisión con energía E_a o mayor, consigue que los átomos de las moléculas alcancen el estado de transición. Pero para que se lleve a cabo la reacción es necesario también que las moléculas estén orientadas correctamente.

La *constante de rapidez de una reacción* (k) depende de la temperatura ya que la energía cinética depende de ella. La relación entre k y la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}$$

O, también, expresada en forma lineal con logaritmos neperianos:

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

Donde A es el factor de frecuencia o factor pre-exponencial de la materia prima y tiene las mismas unidades de k.

Para el diseño del reactor, basado en los parámetros de la constante de reacción k y para obtener de la ecuación de Arrhenius A y Ea, puede aplicarse el método integral, este método se basa en suponer un orden de reacción, es decir, suponer un valor del exponente para cada especie presente en la ecuación e integrar. Si los valores experimentales se ajustan a la función obtenida de la integral, el orden de reacción supuesto será el correcto y del ajuste a la función se podrá calcular el valor de la constante cinética. Por ejemplo:

Se supone que en una reacción donde participan 2 especies, A y B se tiene una reacción de primer orden, solo dependiente de la especie A, es decir, que si a=1.

$$r_A = -\frac{d[A]}{d[t]} = k[A]^a[B]^b$$

$$-\frac{d[A]}{d[t]} = k[A]^1$$

Separando variables e integrando con los límites de integración: t=0 C_A= C_{A0} y t= t C_A= C_A, se obtiene:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

En una gráfica de $\ln[A]$ contra t , se tendrá que la pendiente será igual al valor negativo de la constante de rapidez de reacción $-k$ y la ordenada al origen, será igual a $\ln[A]_0$.

Para un análisis de segundo orden, se supone que en una reacción donde participan 2 especies, A y B; y esta reacción depende de ambas especies, es decir, que si $a=b=1$.

$$r_A = -\frac{d[A]}{d[t]} = k[A]^a[B]^b$$

$$-\frac{d[A]}{d[t]} = k[A]^1[B]^1$$

Para el caso en que la concentración estequiométrica inicial de ambas especies sean iguales y con los límites de integración: $t=0 \quad C_A = C_{A0}$, $t= t \quad C_A = C_A$, se obtiene:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Al graficar $1/[A]$ contra t , se tendrá que la pendiente será igual al valor de la constante de rapidez de reacción k y la ordenada al origen igual a $1/[A]_0$.

Otra alternativa es el análisis con el método diferencial, para su aplicación es necesario conocer valores de velocidad de reacción ($-r_A$) con el tiempo, es decir, datos diferenciales. Si los datos experimentales de los que se parte son de tipo integral ($[A]$ y t) es necesario obtener, a partir de estos datos por diferenciación gráfica o numérica, valores de velocidad de reacción.

La velocidad de reacción puede calcularse en función del decremento de concentración frente al incremento del tiempo si estos incrementos son suficientemente pequeños.

$$r_A = -\frac{d[A]}{d[t]} \approx -\frac{\Delta[A]}{\Delta[t]}$$

De esta forma, se puede calcular una velocidad media de reacción para un intervalo de concentraciones. Esto permite linearizar la ecuación cinética de la rapidez de reacción

$$r_A = -\frac{d[A]}{d[t]} = k[A]^a$$

Ajustando los datos obtenidos a una línea recta, en la que la pendiente corresponda al orden de reacción y la ordenada al origen sea valor del logaritmo neperiano de la constante cinética de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\ln(-r_A) = \ln(k) + n\ln[A]$$

2.6. Reactores de Flujo Tapón (RFT)

El Reactor Tubular de Flujo en Pistón o Reactor de Flujo Tapón (RFT) se caracteriza porque el flujo de fluido a través del cuerpo del reactor es ordenado, sin que ningún elemento del mismo sobrepase o se mezcle con cualquier otro elemento situado antes o después de aquél, esto es, no hay mezcla en la dirección de flujo (dirección axial) y sí existe un mezclado completo en la dirección perpendicular a la del flujo (dirección radial) (Levenspiel, 2005).

Como consecuencia, todos los elementos de fluido tienen el mismo tiempo de residencia dentro del reactor.

En este caso de estudio, se estableció un reactor en estado estacionario, o sea que el término de acumulación desaparece en el balance. Como la composición del fluido varía a lo largo del reactor, el balance de materia debe realizarse en un elemento diferencial de volumen transversal a la dirección de flujo.

Las concentraciones varían a lo largo de la coordenada de longitud, z , pero no a lo largo de la coordenada radial, r ; la temperatura también varía con respecto a z , excepto cuando es posible una operación isotérmica. Se puede deducir que la rapidez de reacción varía con la posición longitudinal en el reactor.

En la figura 5 se muestra la variación de una propiedad para el componente A de una reacción en un reactor RFT

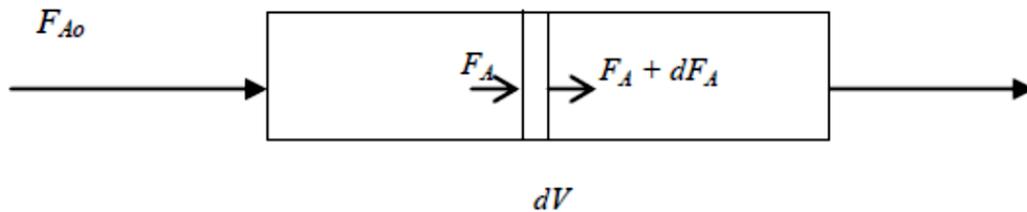


Figura 5. Esquema de un RFT que muestra la variación de propiedades en la coordenada z .

Tomando la figura 5 como referencia se puede establecer un balance de materia para el componente A de la siguiente forma:

$$\text{Entrada} = \text{Salida} - \text{Desaparición por reacción}$$

$$F_A = F_A + dF_A - r_A dV$$

Teniendo en cuenta que $dF_A = d[F_{A0}(1 - X_A)] = -F_{A0} dX_A$ por sustitución queda

$$F_{A0} dX_A = -r_A dV$$

Que integrada queda:

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^X -\frac{dX_A}{r_A}$$

O bien:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} -\frac{dX_A}{r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{r_A}$$

Donde τ es el tiempo de residencia de un diferencial de volumen definido y v_0 es el flujo volumétrico de la mezcla de reacción a la entrada.

En artículos y estudios anteriores (Zhu, y otros, 1997), se ha estudiado la cinética de reacción del biodiesel para condiciones de operación similares a las planteadas en los experimentos de esta tesis; y se encontró que se tiene un comportamiento elemental y que sólo depende de la concentración de triglicéridos cuando se utiliza un exceso de metanol.

3. Método experimental

3.1. Producción de biodiesel (escala laboratorio)

Se utilizó aceite de soya puro, proporcionado por el laboratorio RM. El metanol utilizado es de CTR Scientific, con una pureza del 99.909% másica, y la sosa utilizada es de Merck grado reactivo.

Densidad de reactivos.

La densidad del aceite de soya se determinó de manera experimental, mediante dos métodos diferentes.

1. Con el uso de un picnómetro de 5 mL.
2. Con la utilización de un densímetro en una probeta de 100 mL.

La densidad del metanol se tomó de las especificaciones que vienen impresas en el envase del reactivo.

pH del aceite de soya

La medición del pH para las grasas y aceites es muy importante, pues ayuda a determinar la cantidad de ácidos grasos libres que contiene.

El aceite de soya, contenía una ficha en donde se especifica un porcentaje menor al 1% de ácidos grasos libres, lo que no representó un problema para la realización de las pruebas de laboratorio.

Distribución de ácidos grasos en la mezcla de aceite de soya

El aceite vegetal de soya tiene una distribución de ácidos grasos muy conocida y aunque esta distribución puede variar, dicha variación es mínima, por lo que se toma de referencia la distribución mostrada en la tabla 3:

Tabla 3. Composición del aceite de soya (Weiss, 2000)

Ácido graso	%	Peso molecular g/mol
Mirístico	0.1	228.36
Palmítico	10.5	256.4
Esteárico	3.2	284.48
Oleico	22.3	282.46
Linoleico	54.5	280.44
Linolénico	8.3	278.43
Araquidónico	0.2	304.47
Eicosenoico	0.9	310.51

Se realizaron varias pruebas para la obtención de biodiesel. Las primeras dos fueron para obtener un biodiesel puro, a partir de proporciones de reactivos diferentes reportados en la literatura (García Santos, 2011) (Zhu, y otros, 1997), para decidir con cual se obtenía un rendimiento mayor.

En el experimento 3 y 4 se modificó la cantidad de catalizador agregado a la reacción, para determinar una proporción de catalizador en donde se alcance un rendimiento mayor al 90% y utilizarla en los experimentos subsecuentes.

Para los experimentos 5, 6, 7, 8 y 9 se utilizaron las proporciones de reactivos y catalizador, que generaron el mayor rendimiento de los 4 primeros experimentos, a diferentes temperaturas, en los cuales se tomaron muestras para obtener la cinética de la reacción.

Experimento 1 producción de biodiesel

Para el primer experimento, se tomó de referencia lo reportado en la tesis de (García Santos, 2011).

Se colocan 200 mL de aceite de soya en un matraz de bola que está sobre una mantilla de calentamiento con agitación y se modula la temperatura de la mantilla a 50 °C.

En un vaso de precipitados se coloca un volumen de metanol, que tenga una proporción de 5.4 moles de metanol, por cada mol de triglicéridos agregado al matraz de bola.

En el mismo vaso de precipitados, se agrega 0.33% p/p de NaOH con respecto al peso de metanol que se utilizará; se somete a agitación, hasta lograr una disolución completa de la sosa en el metanol; el cálculo de las cantidades de reactivos necesarias a partir de las proporciones se ilustran en el Anexo A.

Cuando la temperatura del aceite que está en el matraz llega a 55 °C aproximadamente, se agrega la disolución de metanol-NaOH, se coloca un termómetro para verificar la temperatura y empieza a contar el tiempo.

La reacción se lleva a cabo por 90 minutos con agitación constante a 60 RPM aproximadamente, cuidando que la temperatura de la mezcla reaccionante se mantenga en 50° C.

Una vez terminada la reacción, se apaga la agitación y se quita el matraz de la mantilla para que se enfríe.

Los productos de la reacción, se pasan a un embudo de separación de 300 mL y se dejan reposar durante 5 minutos aproximadamente, hasta lograr la separación de dos fases.

La fase inferior, contiene en su mayoría el metanol sobrante, glicerina y el catalizador disuelto. En la fase superior se encuentran la mezcla de ésteres de

metilo, jabónⁱ y una fracción de aceite que no reaccionó; la reacción de formación de jabón se presenta en la figura 6.

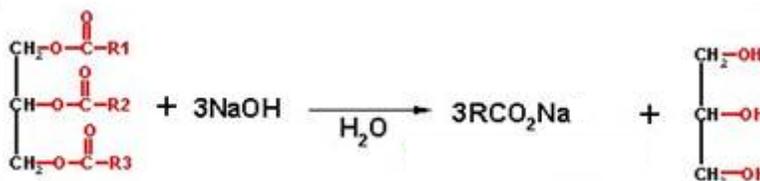


Figura 6. Reacción de saponificación para producir jabones (reacción indeseable en el proceso).

La reacción de la figura 6, es una reacción indeseable, resultado de la presencia de agua en la mezcla de reacción, en donde el catalizador funciona como reactivo, por lo que es importante cuidar la cantidad de catalizador que se agrega. Esta reacción se antepone a la reacción deseada que es la de formación de esteres de metilo, presentada en la figura 4 ya mostrada en la pagina 17.

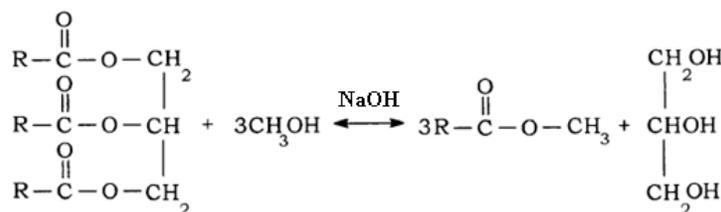


Figura 4. Reacción de transesterificación de un aceite vegetal con metanol.

La fracción inferior es eliminada del embudo de separación y puesta como residuo. Los objetivos de esta tesis sólo contemplan el uso de los productos de la fase superior, por lo que esta última fase se deja en el embudo de separación y se somete a lavados para eliminar las impurezas del biodiesel.

Los lavados se realizaron de acuerdo al Anexo B.

Se midió el volumen de biodiesel obtenido con una probeta de 200 mL y su densidad con un picnómetro de 5mL.

ⁱ La **saponificación** es una reacción química entre un ácido graso y una base, en la que se obtiene como principal producto la sal de dicho ácido.

Experimento 2 producción de biodiesel

El segundo experimento, mantiene las mismas condiciones de temperatura agitación y tiempo que en el experimento 1, sin embargo, las proporciones de reactivos que se utilizan difieren, pues éstas se ajustaron de acuerdo a lo reportado por (Zhu, y otros, 1997).

Se utilizan 200 mL de aceite de soya; la proporción de metanol con respecto de triglicéridos de aceite de soya es 6:1 en términos molares. Se utiliza 0.907% p/p de NaOH respecto del metanol utilizado.

La temperatura es 50 °C y el tiempo de reacción es de 90 minutos, la mezcla se mantiene agitada a 60 RPM todo el tiempo de reacción. Una vez terminada la reacción se procede a la separación, dejando reposar la mezcla en un embudo de separación, para extraer la fase inferior.

A la fase superior se le realiza el proceso de lavado para la obtención del biodiesel puro. Al biodiesel que se obtiene se le mide volumen y densidad.

Experimento 3 y 4 producción de biodiesel

Se realizaron a 50° C y 90 minutos de duración. Las proporciones de aceite de soya y metanol son las mismas que en el experimento 1 y únicamente se modificó la cantidad de catalizador.

En ambos casos se utilizaron, 200 mL de aceite de soya en el matraz de bola, una proporción de 5.4 moles de metanol, por cada mol de triglicéridos agregado al matraz.

- En el experimento 3 se utilizó el 0.9% p/p de NaOH respecto al metanol.
- En el experimento 4, la proporción fue de 0.1% p/p de NaOH respecto al metanol.

Después de la reacción se procedió con la purificación y la medición de volumen y densidad para cada biodiesel.

Experimento 5 producción de biodiesel con toma de muestras

Para este experimento y los subsecuentes, se usan las mismas proporciones estequiométricas de los reactivos, tiempo de reacción y velocidad de agitación que los empleados en el experimento 1, además se empleó la cantidad de catalizador que genera los mejores rendimientos de los experimentos 1, 3 y 4.

De este experimento en adelante, se obtendrán las muestras de la mezcla reaccionante, para obtener los parámetros de la ecuación cinética de transesterificación de aceite de soya con metanol, por lo que la mezcla resultante no se separó y purificó.

Para obtener los parámetros cinéticos se realizaran las pruebas a distintas temperaturas, en esta caso utilizaremos 30° C, la reacción se inicia 5 °C arriba de la temperatura deseada.

La toma de muestras se hace con una pipeta de 1 mL en tubos marcados que están en un baño de hielo, en cuyo interior se agrega previamente 0.2 mL de una disolución 1.25 M de HCl, para asegurar que la reacción se detenga al momento de dejar la muestra en el tubo.

Los tiempos de muestreo de la reacción son 0, 3, 6, 10, 15, 25, 40, 60 y 90 minutos.

Experimento 6, 7, 8 y 9 producción de biodiesel con toma de muestras

Para estos experimentos se utilizan las mismas proporciones que para el experimento 5, lo único que cambia en cada caso es la temperatura de operación del reactor 40, 50, 60 y 70 °C, respectivamente.

En cada experimento, también se hace la toma de muestras de 1 mL a diferentes tiempos; los tiempos y la forma de muestreo son los mismos que se indican para el experimento 5.

En la tabla 4 se hace un desglose de las condiciones utilizadas en los nueve experimentos para que se observen las variaciones que se hacen en cada uno.

Tabla 4 Condiciones utilizadas en la parte experimental.

	Experimentos								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vol. AS (mL)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Vol. MeOH (mL)	45.9	55.8	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9
NaOH (g)	0.12	0.4	0.33	0.04	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
T (°C)	50	50	50	50	30	40	50	60	70
Agitación (RPM)	60	60	60	60	60	60	60	60	60

3.2. Análisis cualitativo de biodiesel

Para asegurar que los resultados de los experimentos 1 al 4 arrojaron una mezcla de ésteres de metilo se procedió a la realización de las pruebas cualitativas siguientes:

- Comparación de la densidad experimental, con reportes de la literatura.
- Comparación de espectros de IR del aceite de soya, biodiesel obtenido, con el de un biodiesel de aceite de soya reportado en la literatura.

Para el análisis por espectrofotometría Infrarroja, se utiliza un Espectrofotómetro Varian 800 FT-IR.

Se preparan 2 g aproximadamente de una mezcla de bromuro de sodio con la muestra a analizar, en una proporción 10:1 p/v, en un mortero donde se incorpora bien la mezcla.

Se agrega una cantidad menor a 0.3 g de mezcla a un anillo metálico incluido en los accesorios del espectrofotómetro, este se coloca en la pastilladora para hacer una pastilla delgada dentro del aro. En el soporte incluido, se coloca el aro que contiene a la pastilla y éste se pone dentro del espectrofotómetro, para su análisis.

3.3. Obtención de curva de calibración

La curva de calibración se realizó con el análisis de concentraciones conocidas de biodiesel en un cromatógrafo de gases.

Para decidir en qué tiempos el cromatógrafo debería tomar la lectura, primero se hizo pasar un volumen de 2 μL de n-hexano, con el propósito de eliminar esa señal en los análisis posteriores, puesto que fue el diluyente de nuestras muestras de biodiesel.

Luego se hizo pasar el biodiesel tomando en cuenta la temperatura de ebullición de los esteres de metilo más ligero y pesado que se encuentra en la mezcla y establecer la rampa de temperaturas más adecuada para nuestro análisis.

Con el biodiesel lavado obtenido en el experimento 3, se hicieron las disoluciones de biodiesel en n-hexano, a concentraciones conocidas, esto se hace, colocando volúmenes calculados de biodiesel, en matraces aforados de 5 mL y aforando con n-hexano HPLC, para obtener la concentración deseada.

Las concentraciones establecidas para la curva de calibración son 2.5, 2, 1.5, 1 y 0.25 M de biodiesel (tomando en cuenta que son concentraciones promedio de los ésteres de metilo presentes) también se analizó una muestra del disolvente puro.

Una vez obtenidas las disoluciones, éstas se corren en un cromatógrafo de gases HP 6890 System GC Series. En el cromatógrafo se obtienen señales, que se

integran en áreas; estas áreas se correlacionan con la concentración de biodiesel en cada muestra.

La relación de concentración con el área obtenida, se establece al hacer una regresión lineal, para obtener una gráfica que relaciona el área con la concentración de biodiesel.

Esta regresión lineal genera una ecuación útil para el análisis de las muestras obtenidas en los experimentos 5, 6, 7, 8 y 9.

3.4. Determinación de la cinética experimental de la reacción de biodiesel

El muestreo para la obtención de la cinética se hizo, tomando 1 mL de la mezcla de reacción en el tiempo establecido, las muestras se mezclaron con HCl como se especifica en el experimento 5 y se diluyeron con n-hexano en matraces aforados de 5 mL.

Cada muestra fue analizada en el cromatógrafo de gases por triplicado y las áreas obtenidas fueron registradas y promediadas, los resultados se relacionan con una concentración de esteres de metilo presente en la mezcla de reacción, con el uso de la ecuación obtenida en la curva de calibración.

4. Resultados y discusión

Las características fisicoquímicas del aceite de soya utilizado en los experimentos, se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Características fisicoquímicas del aceite de soya usado en los experimentos.

Aceite de soya				
Color	Amarillo intenso	Densidad (g/mL)	Densímetro	0.915
pH	7		Matraz aforado	0.9148

Las características físicas del metanol utilizado en los experimentos, se muestran en la tabla 6; (la densidad fue registrada de la ficha técnica incluida en el envase del metanol).

Tabla 6. Características físicas del metanol utilizado en los experimentos.

Metanol	
Densidad g/mL	0.788
Color	Incoloro

Las proporciones de reactivos utilizadas en los experimentos 1 y 2, se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Cantidades de reactivos, utilizadas en los primeros dos experimentos.

Experimento	1		2	
Sustancia	Cantidad		Cantidad	
Aceite de Soya	200	mL	200	mL
Metanol	45.98	mL	55.8	mL
NaOH	0.12	g	0.4	g

Los resultados de los dos primeros experimentos se enumeran en la tabla 8, estos, nos sirven para determinar las proporciones de reactivos, necesarias para obtener un rendimiento mayor, con el mismo tiempo de reacción.

Tabla 8. Resultados de los dos primeros experimentos.

Experimento	1		2	
Vol. Biodiesel	172.3	mL	158.5	mL
Volumen fase acuosa	65	mL	62	mL
Color de biodiesel	Amarillo claro		Amarillo claro	
ρ Biodiesel	0.88	g/mL	0.89	g/mL
Rendimiento*	82.5	%	75.9	%

El cálculo del rendimiento se muestra en el Anexo C.

Se observa un mayor rendimiento en el experimento 1, por lo que se eligieron estas proporciones de reactivos para los experimentos posteriores.

Con los experimentos 3 y 4 se determinó la cantidad de catalizador con la que se obtiene un mejor rendimiento de la reacción de transesterificación. En la tabla 9 se muestran las proporciones utilizadas en estos experimentos.

Tabla 9. Cantidades utilizadas en los experimentos 3 y 4.

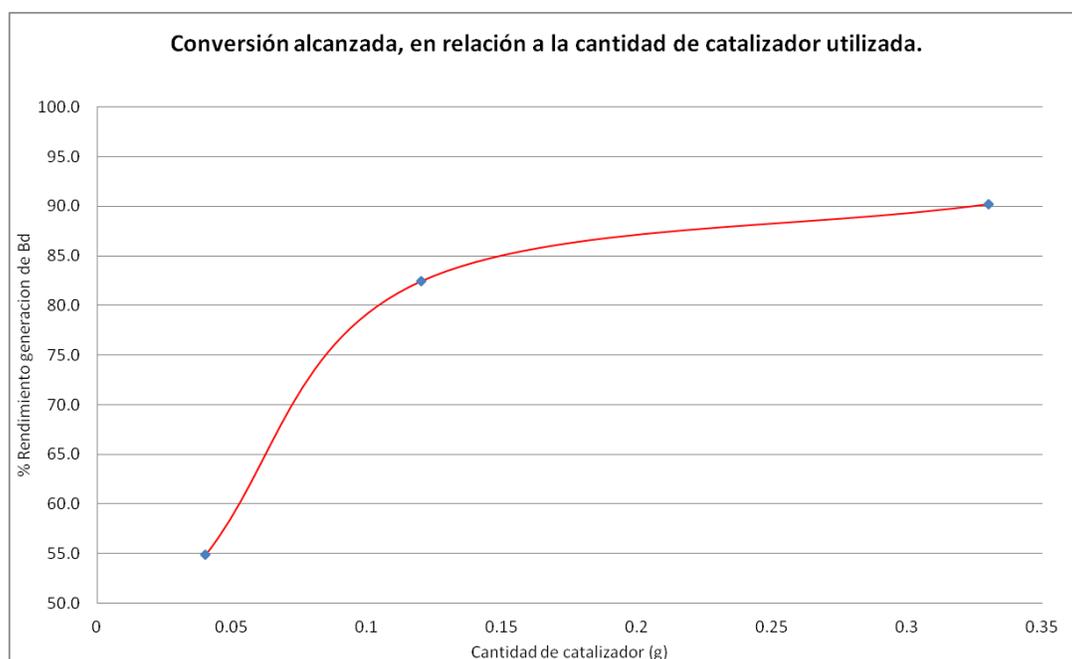
Experimento	3		4	
Sustancia	Cantidad		Cantidad	
Aceite de Soya	200	mL	200	mL
Metanol	45.98	mL	45.98	mL
NaOH	0.33	g	0.04	g

En la tabla 10 se desglosan los resultados obtenidos en los experimentos 3 y 4.

Tabla 10. Resultados de los experimentos 3 y 4.

Experimento	3		4	
Vol. Biodiesel	188.5	mL	114.6	mL
Volumen fase acuosa	63	mL	83	mL
Color de biodiesel	Amarillo claro		Amarillo claro	
ρ Biodiesel	0.89	g/mL	0.86	g/mL
Rendimiento	90.2	%	54.8	%

Con los resultados de los experimentos 1, 3 y 4 se obtiene la proporción de catalizador que genera una mayor conversión de la reacción, al comparar el rendimiento de la reacción con respecto a la cantidad de catalizador que se usó en cada experimento, esto se observa en la gráfica 1.



Gráfica 1. Rendimiento de la reacción de biodiesel utilizando diferentes cantidades de catalizador.

Se decide utilizar 0.33 g de NaOH para los experimentos, pues se observa que en el rango de proporciones que se trabajó, a mayor cantidad de catalizador se obtiene un mayor rendimiento; sin embargo, si se utiliza más de 0.33 g, se puede correr el riesgo de que la formación de jabón sea considerable y el rendimiento disminuya.

La comparación de la densidad de las diferentes mezclas de ésteres de metilo obtenidas en los experimentos 1 al 4, con densidades reportadas en literatura, se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Comparación de densidades de biodiesel obtenido con biodiesel reportado en literatura.

Fuente	ρ Biodiesel (g/mL)
Experimento 1	0.88
Experimento 2	0.89
Experimento 3	0.89
Experimento 4	0.91
(University of Strathclyde Glasgow, 2007)	0.88
(Lafont, y otros, 2011)	0.885

Se obtienen densidades similares a las reportadas en dos publicaciones, a excepción del experimento 4, en el cual se obtuvo un rendimiento muy bajo. Es posible que el biodiesel este mezclado con aceite por lo que la densidad que se obtiene es mayor ya que en este experimento se utilizó una cantidad muy baja de catalizador (0.04 g), en comparación con los otros experimentos.

Por otra parte, el análisis de aceite de soya y biodiesel en el Espectrofotómetro de Infrarrojo Varian 800-FT IR generó dos espectros, mismos que se compararon entre sí. Además, el espectro de biodiesel fue comparado con uno reportado en la literatura.

En la figura 7 se muestra el espectro del aceite de soya utilizado en todos los experimentos de transesterificación.

En la figura 8 se muestra el espectro del biodiesel lavado, que se obtiene experimentalmente.

La figura 9, es un espectro de la literatura (Bradley, 2007) en este se muestra el análisis de biodiesel purificado, que se obtiene de la reacción de aceite de soya con metanol.

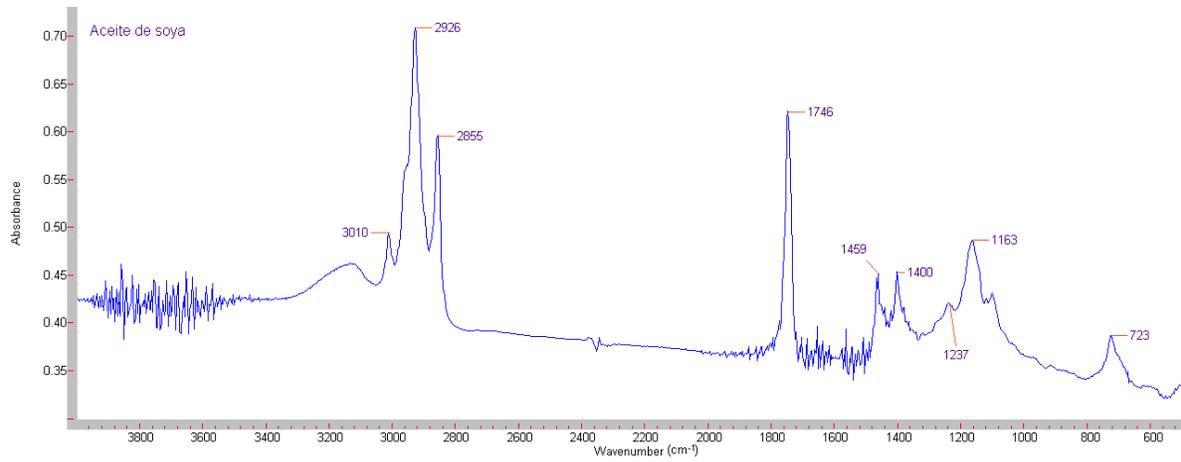


Figura 7. Espectro de IR para el aceite de soya utilizado en los experimentos.

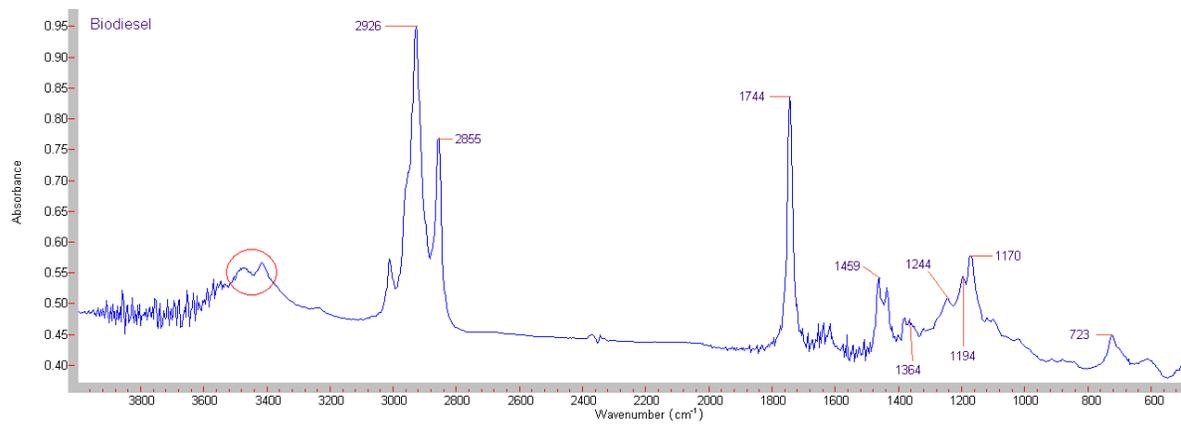


Figura 8. Espectro de IR de biodiesel obtenido experimentalmente.

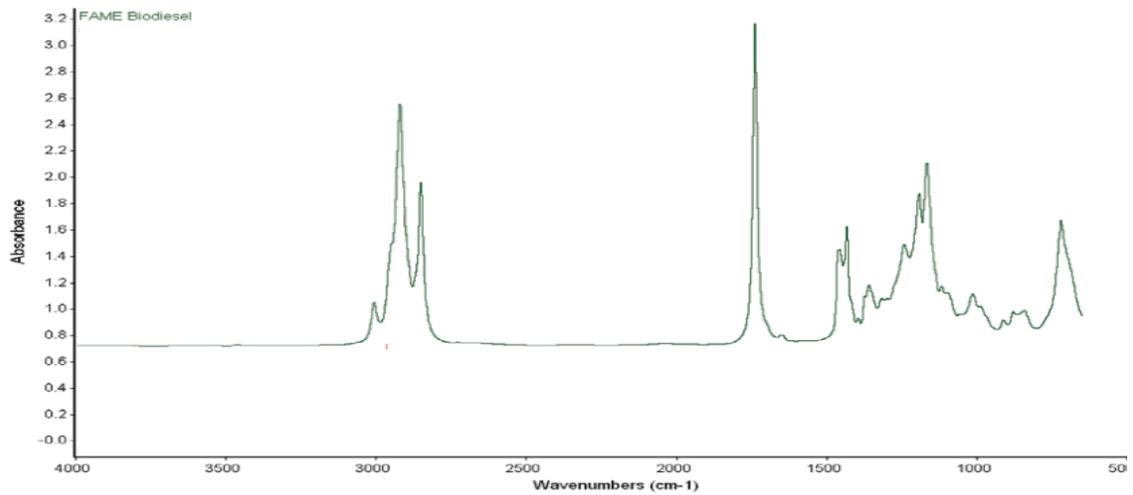


Figura 9. Espectro IR de biodiesel a partir de aceite de soya (Bradley, 2007).

Las 3 figuras muestran similitud en algunos picos ya que el AS y el biodiesel comparten grupos funcionales, un pico en 3010 cm^{-1} ; que es característico de los enlaces insaturados C=H (Park, y otros, 2004), dos bandas fuertes a 2926 y 2855 cm^{-1} ; que corresponden a la frecuencia de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H en cadenas alifáticas (grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$) la presencia de estos grupos es confirmada por las banda ubicada a 1459 cm^{-1} , una banda intensa a 1744 cm^{-1} que corresponde a la tensión del grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) en esteres alifáticos, aparece también una banda a 723 cm^{-1} , la cual puede atribuirse a las deformaciones del esqueleto de $(-\text{CH}_2)_n$ en cadenas largas (Lugo, y otros, 2009).

La figura 7 y 8 muestran varias diferencias también, propias de la variación de la estructura que tiene el biodiesel en comparación con la estructura del aceite de soya; primero se observa un pico marcado en el intervalo de 3500 y 3400 cm^{-1} (ovalado rojo) en el espectro del biodiesel, mismo que no aparece en el del aceite de soya, esto se debe a que este pico corresponde a la señal del metanol presente en el biodiesel que no fue eliminado en su totalidad tras los lavados.

Se observan otras diferencias entre el espectro de aceite de soya y el de biodiesel, aparece un pico a 1364 cm^{-1} en el espectro del biodiesel, que confirma la existencia de grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$ y su interacción simétrica más notoria, resultado de la formación de cadenas de ésteres separadas en vez de una estructura de triglicérido, las bandas a 1196 cm^{-1} y 1244 cm^{-1} se hacen más notorias en el biodiesel, pues la tensión del enlace C-O del grupo $-\text{OCH}_3$ en los ácidos grasos se vuelve más intensa (Primo Yúfera, 1995), desaparece del espectro del aceite de soya, una banda a 1400 cm^{-1} resultado de la desaparición del glicerol (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), 2011).

La comparación de los picos en los espectros de IR del biodiesel en las figuras 8 y 9, muestran mucha similitud en los picos a 3010 , 2926 , 2855 , 1744 , 1459 , 1364 , 1244 , 1194 , 1170 y 723 cm^{-1} , se observa también una diferencia en el ruido presente en ambas figuras, se puede inferir que el método de purificación utilizado

en el biodiesel obtenido en la figura 9, es mucho más eficiente, por lo que no presenta rastros de impurezas y por lo tanto el ruido que muestra es menor.

La relación de las zonas de absorción del Espectro de IR se encuentra en el Anexo D.

Se puede concluir que se obtiene biodiesel en los experimentos, dado que su espectro de IR es típico para las mezclas de ésteres de metilos y la densidad de la mezcla pura es igual que la de biodiesel obtenido en otros experimentos.

La determinación del tiempo y rampa de temperatura para el análisis del cromatógrafo, se muestran en el Anexo E.

De la curva de calibración, se obtiene la siguiente ecuación:

$$Area = 6.0 \times 10^9 [Bd] + 7.36 \times 10^5$$

Los datos para la obtención de la curva de calibración y la ecuación anterior, se reportan en el Anexo F

Los datos de las lecturas por triplicado de los experimentos 5, 6, 7, 8 y 9 se desglosan en el Anexo G.

Las áreas promediadas obtenidas del Anexo G, se presentan en la tabla 12, en esta tabla se reportan la áreas promediadas de las lecturas por triplicado para cada muestra en los cinco experimentos. Sin embargo los resultados para las muestras a tiempo cero se modificaron, ya que al inicio de la reacción no debe existir concentración alguna de biodiesel. Por lo que estos resultados se toman como el error propio de la sensibilidad del cromatógrafo, con esto, se establece que a tiempo cero se tenga una área igual a cero.

Tabla 12. Resultados de áreas promediadas para cada muestra a diferentes temperaturas.

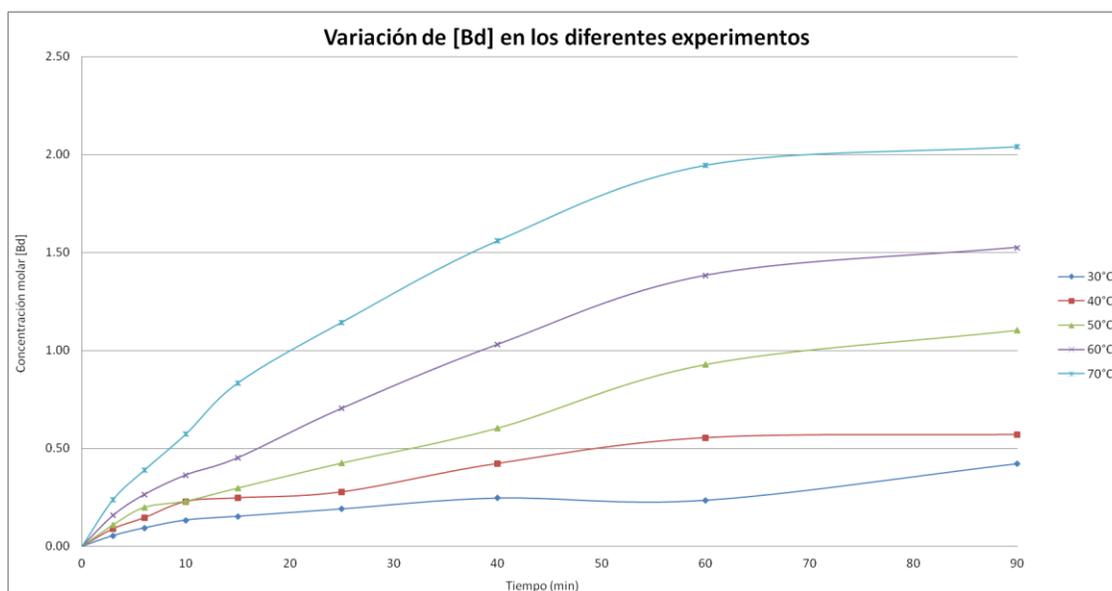
	Temperatura (°C)				
Tiempo (min)	30°	40°	50°	60°	70°
0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
3	6.65E+07	1.08E+08	1.32E+08	1.90E+08	2.87E+08
6	1.13E+08	1.76E+08	2.39E+08	3.18E+08	4.66E+08
10	1.62E+08	2.75E+08	2.77E+08	4.37E+08	6.88E+08
15	1.85E+08	2.97E+08	3.57E+08	5.43E+08	1.00E+09
25	2.30E+08	3.34E+08	5.10E+08	8.45E+08	1.37E+09
40	2.96E+08	5.09E+08	7.25E+08	1.24E+09	1.87E+09
60	2.83E+08	6.66E+08	1.11E+09	1.66E+09	2.33E+09
90	5.07E+08	6.86E+08	1.32E+09	1.83E+09	2.45E+09

Con la aplicación de la curva de calibración a los resultados de áreas de la tabla 12, se obtienen las concentraciones reportadas en la tabla 13.

Tabla 13. Concentraciones (mol/L) de biodiesel en la mezcla de reacción para los experimentos 5, 6, 7, 8 y 9.

	Temperatura (°C)				
Tiempo (min)	30°	40°	50°	60°	70°
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0.05	0.09	0.11	0.16	0.24
6	0.09	0.15	0.20	0.26	0.39
10	0.13	0.23	0.23	0.36	0.57
15	0.15	0.25	0.30	0.45	0.83
25	0.19	0.28	0.42	0.70	1.14
40	0.25	0.42	0.60	1.03	1.56
60	0.23	0.55	0.93	1.38	1.94
90	0.42	0.57	1.10	1.53	2.04

Estos valores, se representan en la gráfica 2 de concentración contra tiempo para cada experimento y muestra el comportamiento de la reacción, dadas las condiciones de temperatura y tiempo.



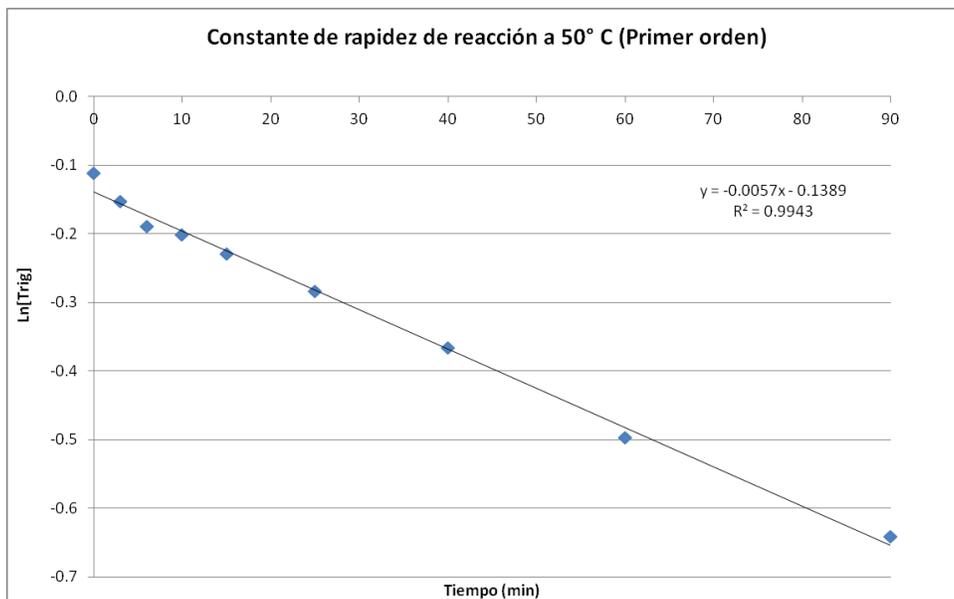
Gráfica 2. Comportamiento cinético del biodiesel en reacciones a diferentes temperaturas.

Se observa un comportamiento exponencial de la concentración de biodiesel a lo largo del tiempo en todos los experimentos y a su vez, una tendencia creciente de conversión en la reacción a medida que se aumenta la temperatura.

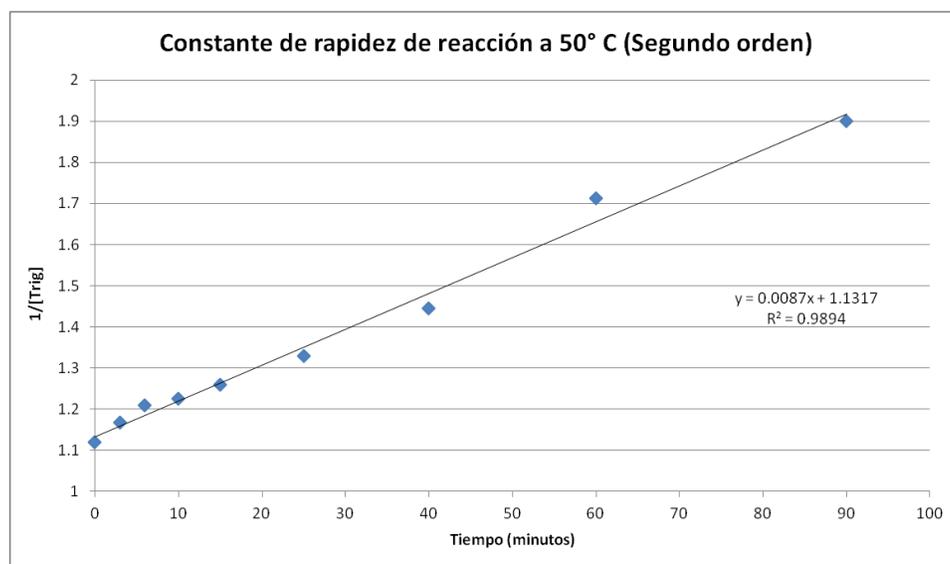
Para la obtención de las constantes de rapidez de reacción k , se utilizan las ecuaciones de primero y segundo orden del método integralⁱⁱ, para determinar cual orden se ajusta mejor a los datos experimentales, se grafica el $\ln[\text{Trig}]$ contra t , de los resultados para el experimento a 50 °C para ver su ajuste a una reacción de primer orden, como se muestra en la gráfica 3.

A su vez, se grafica $1/[\text{Trig}]$ contra t , para observar el ajuste de los mismos datos a una reacción de segundo orden, como se muestra en la gráfica 4.

ⁱⁱ Sólo se plantea el análisis para el método integral, puesto que los intervalos de tiempo en los que se realizaron los muestreos son muy grandes, por lo que los valores de $\frac{\Delta[A]}{\Delta[t]}$ tendrían una incertidumbre muy amplia, esto no se considera conveniente.



Gráfica 3. Obtención de k, para el experimento a 50 °C con el análisis de primer orden.



Gráfica 4. Obtención de k, para el experimento a 50 °C para una reacción de segundo orden.

El cálculo de la concentración de triglicéridos [Trig] se ejemplifica en el Anexo I.

El análisis de 1er y 2do orden, se hizo para todos los paquetes de datos de los experimentos a 30, 40, 50, 60 y 70 °C; para determinar cual orden se ajusta mejor a los experimentos, se observó la tendencia del coeficiente de correlación R^2 en ambos órdenes, como se presenta en la tabla 14.

Tabla 14. Coeficiente de correlación y k para cada experimento comparando el 1er y 2do orden de reacción.

T °C	1er orden		2do orden	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
30	0.0017	0.9491	0.0021	0.9278
40	0.0033	0.9396	0.0044	0.9089
50	0.0059	0.9943	0.0087	0.9894
60	0.0118	0.9621	0.0232	0.9256
70	0.0211	0.9798	0.0675	0.9271

Se estableció una función error $(1-R^2)$ y se sumaron todos los valores de error para cada orden que se estudió, se tiene que la suma de los errores son:

1er orden – 0.1781

2do orden – 0.3212

Se observa que para el segundo orden se tiene un mayor valor en la suma de error, por lo que se decide tomar al primer orden, como el que mejor representa los resultados experimentales.

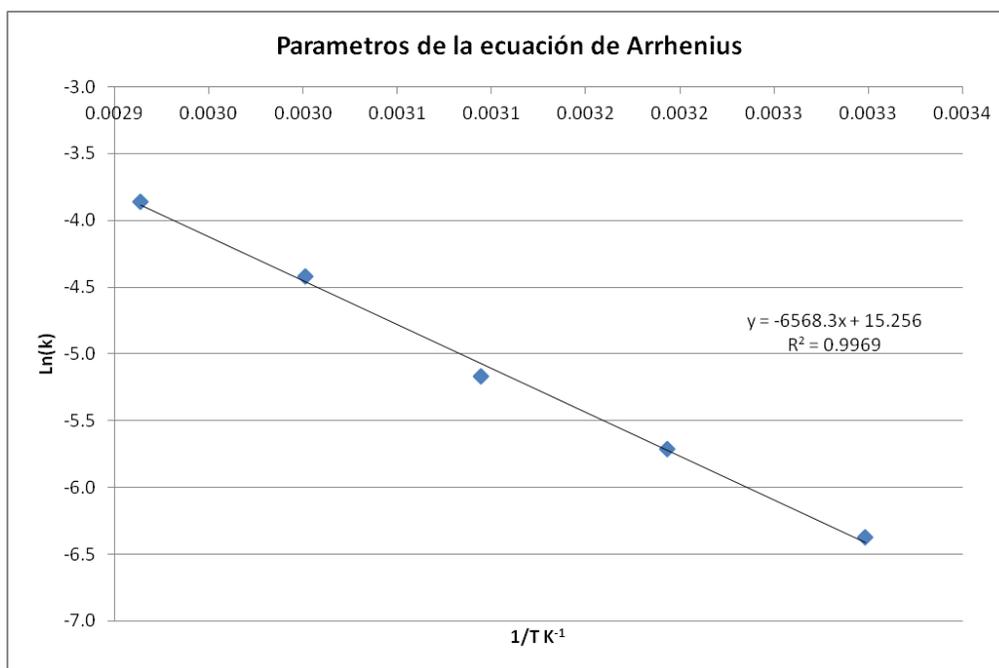
Además, se reafirma el hecho de que aumenta la rapidez de reacción con el aumento de la temperatura, observando los valores de la constante de reacción k.

Los parametros de la ecuación de Arrhenius, se obtienen partiendo de los valores de k para cada experimento a diferentes temperaturas; estos datos, se muestran en la tabla 15.

Tabla 15 Constantes de rapidez de reacción para diferentes temperaturas.

T °C	k (min ⁻¹)
30	0.0017
40	0.0033
50	0.0059
60	0.012
70	0.021

Con la ecuación de Arrhenius expresada en logaritmos, se establece la relación de el $\ln(k)$ respecto al inverso de la temperatura absoluta ($1/T$), esta relación se observa en la gráfica 5.



Gráfica 5. Obtención de los parámetros de Arrhenius con la regresión lineal de $\ln(k)$ y $1/T$.

Los parámetros de la ecuación de Arrhenius:

Ea	54.8	kJ/mol
	13.1	kcal/mol
A	4.22E+06	min ⁻¹

5. Proposición de experimento para un reactor real

Se planteó un problema de aplicación para la producción de biodiesel, en un reactor de una planta existente.

Problema

Se tiene un equipo de una planta piloto, al que se le planea realizar algunas modificaciones para adecuarlo a las necesidades requeridas para un experimento de producción de biodiesel a escala piloto, con la finalidad de validar la ecuación cinética encontrada en los experimentos de laboratorio y ajustar una ecuación específica a ese reactor.

Descripción del sistema

El sistema original en el que se planea estudiar la reacción, es un tanque vertical de 12 toneladas, con un sistema de agitación, un serpentín de control de temperatura en la coraza del tanque (funcionando como enchaquetado), otro serpentín independiente que se encuentra dentro del tanque también para el control térmico y una capa aislante en el reactor. Las partes del reactor se detallan en la figura 10.

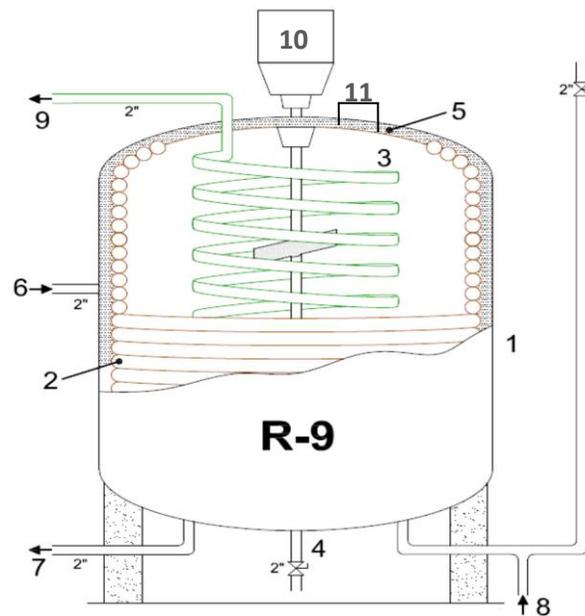


Figura 10. Diagrama del reactor, que se planea utilizar.

- 1- Reactor (tanque cilíndrico).
- 2- Serpentín externo, localizado en la coraza del recipiente a manera de chaqueta de intercambio de calor.
- 3- Serpentín interno, localizado en el interior del recipiente. Tubo de 2" de diámetro con 107.6 metros de longitud. Este es el que va a hacer las veces de un reactor tubular.
- 4- Salida de purga a drenaje.
- 5- Aislamiento de fibra metálica.
- 6- Alimentación al serpentín externo.
- 7- Salida del serpentín externo.
- 8- Alimentación al serpentín interno.
- 9- Salida del serpentín interno.
- 10-Sistema de agitación del recipiente.
- 11-Alimentación al reactor.

Se planea la aplicación de este sistema, para un proceso continuo, por lo que se plantea usarlo de la siguiente forma:

El serpentín interno, funcionará como un reactor tubular continuo RTC, en el que se alimentarán por el fondo los reactivos con apoyo de bombas y se obtendrán los productos en tanques para su uso posterior en otro proceso.

El tanque contendrá agua, que servirá como medio de calentamiento para el RTC, esta agua se mantendrá en agitación, para asegurar una temperatura homogénea en el tanque y el RTC.

El serpentín de la coraza, servirá como el medio de calentamiento para el agua, por este serpentín fluirá aceite térmico del fondo hacia el domo.

Modificaciones al sistema

Para realizar las pruebas, se debe modificar el sistema haciendo algunos cambios provisionales, de manera que una vez terminados los experimentos, el sistema regrese a su funcionamiento original.

La alimentación al serpentín interno (8) cuenta con un directo de seguridad, este directo corre paralelo al reactor y tiene una válvula de control de flujo a la altura del domo del reactor, como se muestra en la figura 11.

Se debe bloquear este directo metiendo una brida con un empaque ciego (comal), al inicio del directo para que la mezcla reaccionante se vaya directamente al serpentín interno y no se desvíe hacia la tubería adyacente.

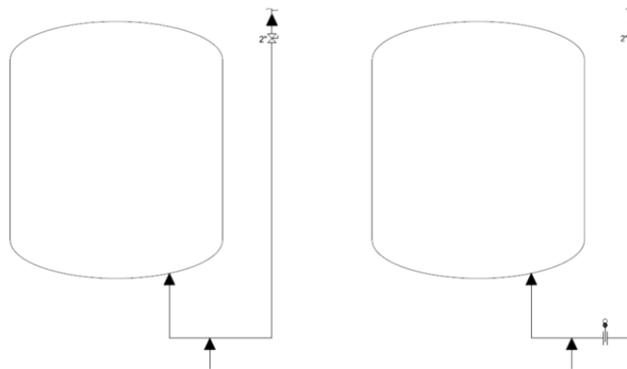


Figura 11. Modificación 1 (Alimentación al serpentín).

Una vez terminadas las pruebas, el comal se retira y la línea queda otra vez libre para cualquier otra utilidad.

En la figura 12 se muestran: a) La salida del serpentín interno (9) unido a una tubería de servicio; b) Durante las pruebas se hará un corte a esta tubería y se colocará una manguera flexible, desde la salida del serpentín interno que alimente al tanque donde se colecte el producto de la reacción; c) una vez terminadas las pruebas, se colocará un carrito para que se tenga una línea directa en la salida del serpentín, como al principio.

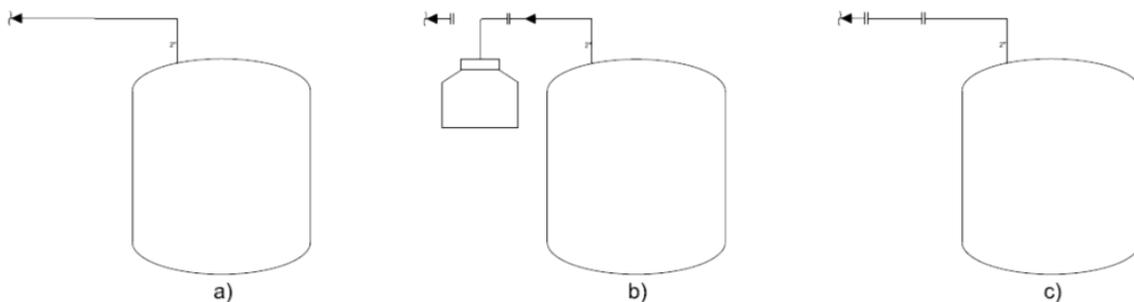


Figura 12. Modificación 2 (Descarga del serpentín).

La alimentación de reactivos al serpentín interno, se hará por medio de bombas y se ocuparán medidores de flujo y presión como se muestra en la figura 13.

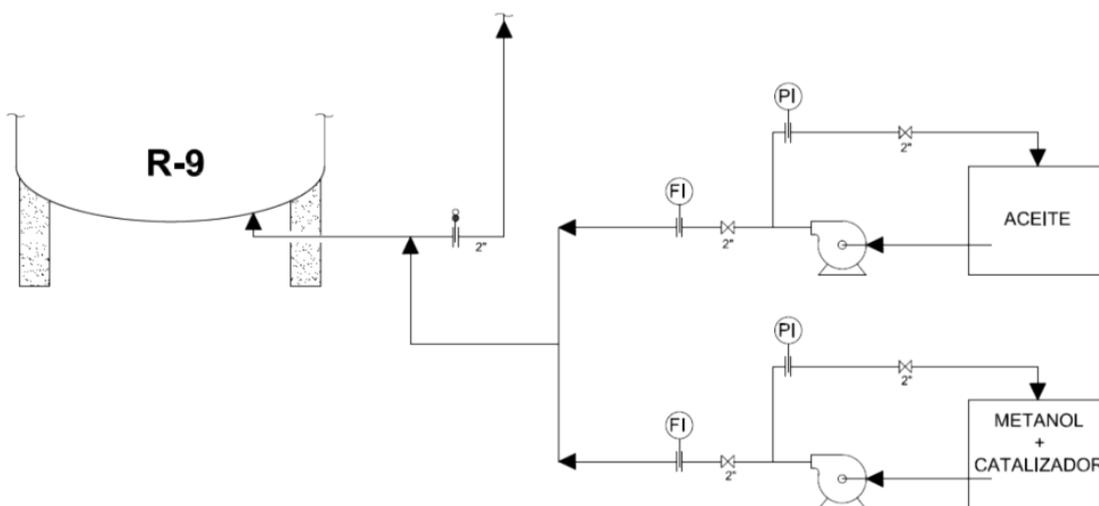


Figura 13. Modificación 3 (Alimentación de reactivos).

Pruebas experimentales para obtención de la cinética

Se planea pasar por el reactor 500 kg de aceite de soya, con 100 kg de metanol y 0.9 kg de catalizador (hidróxido de sodio). Proporciones utilizadas en los experimentos a escala de laboratorio.

El reactor tiene un volumen de 218 litros, es un serpentín de 107.6 metros de largo con un diámetro de 2 pulgadas.

Se define como primera prueba, un tiempo de residencia de 15 minutos a lo largo del reactor.

$$v_0 = \frac{V}{\tau} = \frac{218 \text{ L}}{15 \text{ min}} = 14.53 \text{ L/min}$$

El flujo de aceite de soya será de 12.33 L/min

El flujo de la mezcla metanol-catalizador será de 2.2 L/min

Con apoyo de una bomba y válvulas que regulen el flujo de los reactivos, se alimentarán estas proporciones al reactor, por la parte de fondos.

Previamente, se llenará el tanque con agua de toma municipal hasta su capacidad máxima y se hará pasar aceite térmico por el serpentín externo, para calentar el agua a 60 °C manteniendo esta temperatura durante el transcurso de la reacción.

Tras los 15 minutos de paso de la mezcla de reacción a lo largo del serpentín, se recibirán los productos en la salida del domo, en un tanque de almacenamiento, en el que haya una solución ácida (metanol – HCl 1.5 M).

En un tiempo intermedio, durante el transcurso del experimento (entre el minuto 25 y el minuto 35 a partir de haber iniciado el flujo en el serpentín) se tomarán 3 muestras de 5 mL de la mezcla a la salida del reactor, en tubos donde previamente se les agregue 1 mL de una disolución metanol – HCl 1.5 M.

Estas muestras se analizarán en el cromatógrafo para determinar la concentración de biodiesel que se obtiene en la salida y así determinar la conversión en un paso a través del reactor con 15 minutos de tiempo de residencia.

Una forma alternativa de conocer la conversión de la reacción, es con un volumen considerable de la mezcla a la salida (5 a 10 litros) detener la reacción con la

solución ácida y separar toda la glicerina que se forma. El volumen de esta glicerina será proporcional a la conversión de los reactivos.

Con los datos de conversión en las pruebas a diferentes temperaturas, se pueden obtener las constantes de reacción (k).

Con los valores de k se obtienen también los parámetros de la ecuación de Arrhenius para el reactor tubular, con esas condiciones de agitación y cantidad de catalizador.

5.1. Modelo para un reactor real

El desarrollo matemático que se plantea para un reactor RFT isotérmico convencional es:

$$\int \frac{dV}{v_0} = \int \frac{d[Bd]}{r_{Bd}}$$

La reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol, se presenta en la figura 14.

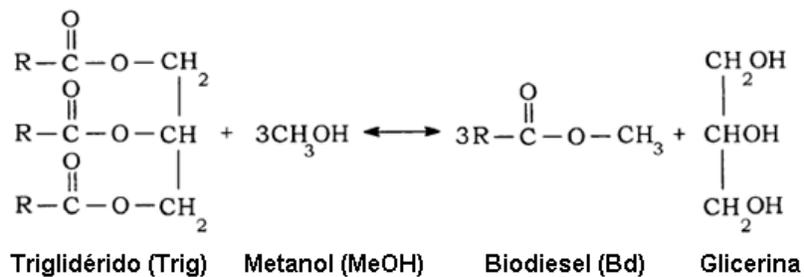


Figura 14. Reacción global de producción de biodiesel.

Esta reacción es de primer orden respecto al AS, de acuerdo a la tabla 14, y su rapidez se expresa como la formación de biodiesel, que depende de la concentración de triglicéridos presentes en la mezcla reaccionante.

$$r_{Bd} = k[Trig]$$

$$[Trig] = [Trig]_0 - \frac{1}{3}[Bd]$$

$$r_{Bd} = k \left([Trig]_0 - \frac{1}{3}[Bd] \right)$$

$$\int \frac{dV}{v_0} = \int \frac{d[Bd]}{k \left([Trig]_0 - \frac{1}{3}[Bd] \right)}$$

$$\frac{1}{v_0} \int_0^V dV = \frac{3}{k} \int_{[Bd]_0}^{[Bd]} \frac{d[Bd]}{(3[Trig]_0 - [Bd])}$$

Se resuelve con el cambio de variable:

$$u = 3[Trig]_0 - [Bd] \quad du = -d[Bd]$$

$$\frac{1}{v_0} \int_0^V dV = \frac{-3}{k} \int_{u_0}^u \frac{du}{u}$$

$$\frac{1}{v_0} [V]_0^V = \frac{-3}{k} \text{Ln}[u]_{u_0}^u$$

$$\frac{V}{v_0} = \frac{-3}{k} \text{Ln} \left[3[Trig]_0 - [Bd] \right]_{[Bd]_0}^{[Bd]}$$

$$\frac{V}{v_0} = \frac{-3}{k} \text{Ln} \left(\frac{3[Trig]_0 - [Bd]}{3[Trig]_0 - [Bd]_0} \right)$$

La concentración inicial de biodiesel en la reacción es cero, por lo que la ecuación queda como:

$$\frac{V}{v_0} = \frac{3}{k} \ln \left(\frac{3[Trig]_0}{3[Trig]_0 - [Bd]} \right)$$

$$[Bd] = 3[Trig]_0 \left[1 - \frac{1}{e^{\left(\frac{kV}{3v_0}\right)}} \right] \dots \dots \dots (1)$$

La ecuación (1) modela el comportamiento de la reacción de transesterificación, en un reactor isotérmico de flujo tapón RFT, de geometría recta. Nótese que es el modelo para un reactor homogéneo, como primera aproximación para el modelado de nuestro reactor real (Smith, 1991).

Se observa que, quien determina la conversión de triglicéridos a biodiesel, es V/v_0 que es el tiempo de residencia (τ) de la mezcla a través del reactor (Froment, y otros, 1979).

Sin embargo, la reacción es heterogénea de dos fase líquidas, por lo que el área de contacto entre las dos fases juega un papel importante en la rapidez de reacción (Levenspiel, 2005)

En un reactor como el que se planea utilizar, esta ecuación se tiene que modificar, para tomar en cuenta la aportación de la geometría del serpentín al mezclado del reactor.

El parámetro la ecuación (1), que denota la aportación que se puede obtener por un mejor mezclado, generado por el flujo a través de un serpentín, es el factor A (factor de frecuencia de colisión) de la ecuación de Arrhenius de donde se obtiene la constante de rapidez k (Brown, y otros, 2004), esto se ilustra de la siguiente forma.

$$k' = \mu A e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} = \mu k$$

Con lo anterior, la ecuación que se plantea como modelo modificado del RFT que describirá al reactor problema es la siguiente.

$$[Bd] = 3[Trig]_0 \left[1 - \frac{1}{e^{\left(\frac{\mu k}{3}\right)}} \right] \dots\dots(2)$$

Donde μ es la “constante del reactor” (propuesta por el autor de esta tesis), que se podrá conocer experimentalmente con el ajuste de los datos obtenidos en los experimentos en el reactor serpentín, en comparación con resultados calculados a partir de los parámetros cinéticos obtenidos en laboratorio.

Este término es una constante y será exclusivo para cada reactor, puesto que dependerá del diámetro del tubo del reactor, de la relación entre la longitud total del reactor y el diámetro del serpentín.

Se espera que la constante μ sea siempre positiva y mayor a 1 dado que el mezclado en un reactor con forma de serpentín, será siempre mejor comparado con un RFT recto, esto se reflejará en una mayor rapidez de reacción, ya que se amplía el área de contacto entre las dos fases líquidas, por lo que existe una mayor interacción de reactivos y catalizador (Levenspiel, 2005).

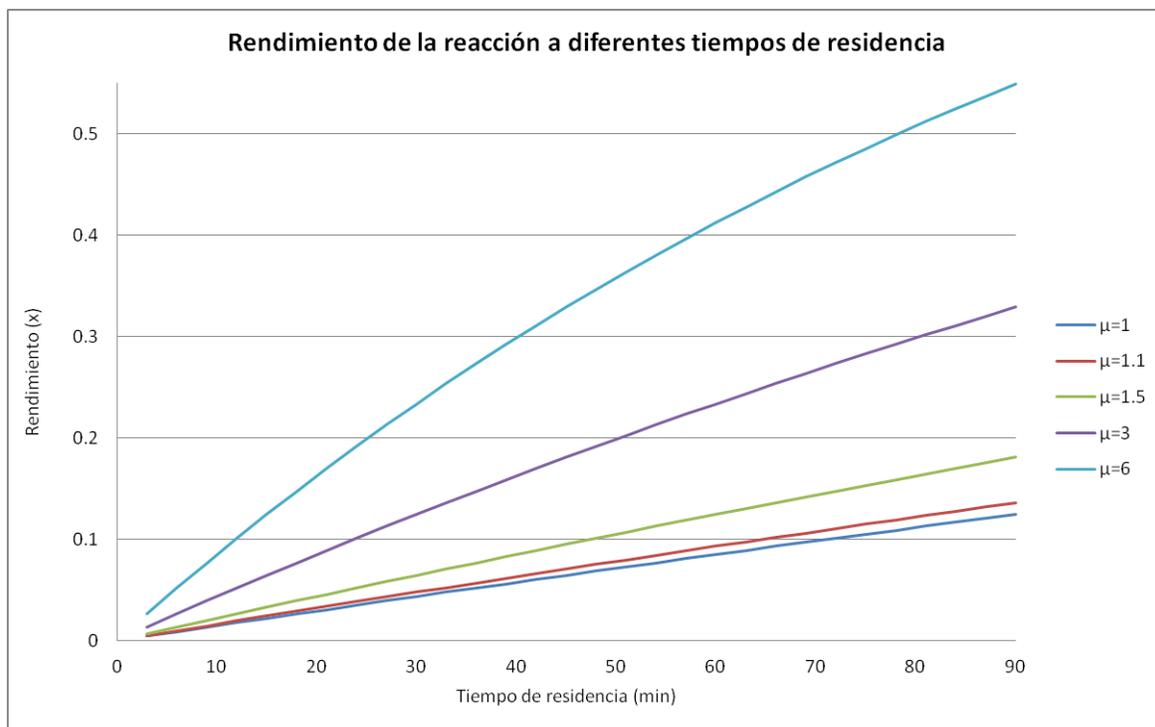
Se prevé que se logren mayores concentraciones de producto en un tiempo de residencia y condiciones de operación iguales del reactor serpentín, en comparación con un reactor RFT recto.

La constante μ se acercará a 1 cuando el diámetro del serpentín sea mucho mayor que la longitud del tubo, es decir, cuando el reactor toma la forma de RFT recto.

Se desarrolló el comportamiento teórico de la ecuación (2), para observar el posible rendimiento de la reacción en un reactor con una temperatura, volumen y un flujo iguales a los establecidos en el problema del punto 5.

En la gráfica 6 se muestra el análisis de la ecuación (2), en el reactor problema; en el que se grafica la variación de la conversión de la reacción en términos del rendimiento (x) con respecto al tiempo de residencia (V/v_0) de la mezcla reaccionante en el reactor.

Se hace una comparación de curvas entre un reactor RFT recto ($\mu=1$), con otros reactores teóricos, cuyas geometrías permiten un mejor mezclado ($\mu>1$) como las geometrías de serpentín o reactores tubulares que no son rectos.



Gráfica 6. Comparación teórica del rendimiento de la reacción a diferentes tiempos de residencia en un RFT a 60 °C.

Se observa que al tener un valor de $\mu=1.1$, el rendimiento alcanzado es prácticamente igual al RFT recto ($\mu=1$) para tiempos iguales. Sin embargo con

valores mayores de μ (entre 3 y 6), se alcanzan rendimientos mucho mayores, resultado de una agitación más elevada.

La agitación mejora el contacto entre reactivos y aumenta la probabilidad de choque de moléculas, la velocidad de reacción es función de la potencia de agitación suministrada a la mezcla (Levenspiel, 2005).

También es notorio, que en 90 minutos, para todas las curvas que se comparan, no se alcanza rendimientos aceptables (>90%) para la aplicación de este proceso; sí esto pasa en el experimento real, se puede optar por adecuar al sistema, equipo auxiliar de agitaciónⁱⁱⁱ para aumentar el rendimiento. O trabajar a mayor temperatura, no sobrepasando la temperatura de ebullición del metanol, para evitar su pérdida por evaporación.

ⁱⁱⁱ Existen equipos como los agitadores estáticos o mamparas en el interior del reactor.

6. Conclusiones

Se asegura que lo obtenido en los experimentos es una mezcla de ésteres de metilo, dado el análisis fisicoquímico y que este biodiesel contiene además impurezas propias de la reacción que se llevó a cabo.

Se establece que la transesterificación estudiada se comporta como una reacción de pseudo-primer orden con respecto al aceite de soya, ya que el exceso de metanol permite tener una concentración de este reactivo aparentemente constante en el tiempo y despreciar el término de la ecuación de rapidez.

El tratamiento cinético y matemático de los datos arroja los siguientes parámetros de la ecuación de Arrhenius E_a 13.1 kcal/mol y un factor preexponencial A de $4,22 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$, tomado a la reacción, como una reacción global y despreciando a los intermediarios.

La ecuación de un reactor tubular continuo isotérmico, cuya geometría es en forma de serpentín, se puede modelar con la ecuación.

$$[Bd] = 3[Trig]_0 \left[1 - \frac{1}{e^{\left(\frac{\mu k}{3}\right)}} \right]$$

Donde el único valor desconocido en la constante del reactor μ , mismo que se puede obtener experimentalmente, con la aplicación de un experimento como el descrito en el punto 5 de esta tesis.

Referencias bibliográficas

Bradley Myke Biodiesel (FAME) Analysis by FT-IR [Informe] : Nota de aplicación de equipo / Thermo Fisher Scientific. - Madison, WI, USA : Thermo Scientific, 2007. - pág. 3. - AN51258_E 05/07M.

Brogna Armando, Di Cosimo Juana y Figoli Norta Petróleo y Gas Natural; Reservas, Procesamiento y Usos [Libro]. - Santa Fe : Centro de Publicaciones UNL, 2001. - Primera Edición : Vol. I : págs. 13 - 21. - 987-508-144-2.

Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., & Brudge, J. R. Química: La ciencia central [Libro]. - D.F. : Pearson Education, 2004. - Novena edición : Vol. I : págs. 524-574. - 970-26-0468-0.

de Lucas Martínez Antonio Termotecnia básica para Ingenieros Químicos [Libro]. - Albacete : Servicio de Publicaciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, 2004. - Primera Edición : Vol. I : págs. 22 - 25. - 978-84-8427-499-5.

Froment Gilbert F. y Bischoff Kenneth B. Chemical reactor analysis and design [Libro]. - Nueva York : John Wiley & Sons, 1979. - Vol. I : págs. 392 - 394. - 0-471-02447-3.

García Santos Oscar Emmanuel Tesis de licenciatura (Universidad Nacional Autónoma de México) [Documento] // "Establecimiento de la cinética química de transesterificación para producir biodiesel a partir de aceite de Jatropha Curcas". - D.F. : [s.n.], 2011. - págs. 1 - 20.

Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) Libro del Web de Química del NIST [En línea]. - U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, 2011. - 5 de Agosto de 2012. - <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56815&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>.

Kulkarni Mangesh G. y Dalai Ajay K. Waste Cooking Oil-An Economical Source for Biodiesel: A Review [Publicación periódica] // Industrial & Engineering Chemistry Research. - Saskatoon, Canada : ACS Publications, 26 de Abril de 2006. - 9 : Vol. 45. - págs. 2901 - 2913. - 0888-5885.

Lafont Jennifer J., Paéz Manuel S. y Torres Yudi C. Chemical Analysis of Mixtures of Biodiesel from Used Cooking Oil and Diesel by Infrared Spectroscopy [Publicación periódica] // Información Tecnológica. - Cordoba, Colombia : Centro de Información Tecnológica, 3 de enero de 2011. - 4 : Vol. 22. - págs. 35 - 42. - 0718-0764.

Lechón Yolanda, Cabal, H., de la Rúa, C., & Lago, C. Análisis de Ciclo de Vida de Combustibles Alternativos Para el Transporte [Informe]: Publicación informativa / Ciemat; Ministerio de Medio Ambiente. - España: Centro de Publicaciones, Ministerio de Medio Ambiente, 2006. - págs. 63 - 72. - 84-8320-312-X.

Leung Dennis Y. C., Wu Xuan y Leung M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification [Publicación periódica] // Applied Energy. - Taejon, Soth Korea : Elsevier, 7 de Noviembre de 2009. - 4 : Vol. 87. - págs. 1083 - 1095. - 0306-2619.

Levenspiel Octave Ingeniería de las reacciones químicas [Libro]. - Barcelona : Reverté, 2005. - 2da edición : Vol. I : pág. 377. - 84-291-7325-0.

Lugo Mary Luz Llanos, A., Parra, Z., & Barreto, L. Transesterificación de aceite vegetal para la producción de biodiesel usando la zeolita USY como catalizador [Conferencia] // XVII Encuentro Venezolano de Catálisis. - Choroní : Sociedad Venezolana de Catálisis, 2009. - pág. 6.

Nani Guarieiro Lílian Lefol [y otros] Metodología analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel [Publicación periódica] // Química Nova. - Sao Paulo, Brasil : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 14 de enero de 2008. - 2 : Vol. 38. - págs. 421 - 426. - 0100-4042.

Park Soo-Jin, Jin Fan-Long y Lee Jae-Rock Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy [Publicación periódica] // Materials Science and Engineering: A. - Taejon, South Korea : Elsevier, 10 de mayo de 2004. - 1-2 : Vol. 374. - págs. 109 -114. - 0921-5093.

Pinnarat Tanawan y Savage Phillip E. Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions [Publicación periódica] // Industrial & Engineering Chemistry Research. - Michigan : University Of Michigan, 23 de Agosto de 2008. - 18 : Vol. 47. - págs. 6801 - 6808. - 0888-5885.

Primo Yúfera Eduardo Química orgánica básica y aplicada: De la molécula a la industria [Libro]. - Valencia : Reverté, 1995. - Vol. 2 : págs. 808-812. - 978-84-291-7954-5 Tomo II.

Secretaría de Energía Balance Nacional de Energía 2010 [Informe]: Informe anual / Dirección General de Planeación Energética ; Secretaría de Energía. - Mexico, D.F. : SENER, 2011. - págs. 17 - 41.

SENER Prospectiva del mercado del petróleo crudo 2004-2013 [Informe]: Informe anual / Dirección General de Planeación Energética ; Secretaria de Energia. - D.F., México : [s.n.], 2003. - págs. 2 - 27. - 968-874-188-4.

Smith J. M. Ingeniería de la Cinética Química [Libro]. - México, D. F. : CECSA, 1991. - Vol. I.

Torres Cruz Maribel Carolina Tesis de licenciatura (Universidad Nacional Autónoma de México) // "Estudio sobre el proceso de producción de biodiesel de segunda generación". - Mexico D.F. : [s.n.], 2009. - págs. 12 - 42.

University of Strathclyde Glasgow Biodiesel Barreras, Potenciales e Impactos [En línea] / prod. MacLean Dr Craig. - Sistemas de Energía y Medio Ambiente, Diciembre de 2007. - 3 de Mayo de 2012. - http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/biodiesels.htm.

Weiss E. A. Oilseed Crops [Libro]. - Londres : John Wiley & Sons, 2000. - Segunda edición : Vol. 1 : págs. 76 - 81. - 0-582-46338-6 .

Wright, H. J., Segur, J. B., Clark, H. V., Coburn, S. K., Langdon, E. E., & DuPuis, R. N. A Report on Ester Interchange [Publicación periódica] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - USA : AOCS, 1944. - 5 : Vol. 21. - págs. 145 - 148. - 0003-021X.

Zhu D. y Nouredini H. Kinetics of transesterification of soybean oil [Publicación periódica] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - Nebraska : AOCS, 1997. - 11 : Vol. 74. - págs. 1457-1463. - 1558-9331.

8. Anexos

Anexo A: Cálculo de cantidades de reactivos.

Se requiere una reacción con 200 mL de aceite de soya (AS).

$$Densidad_{AS} = 0.915 \text{ g/mL}$$

$$Densidad_{MeOH\ 99.909\%} = 0.788 \text{ g/mL}$$

$$PM_{MeOH} = 32.04 \text{ g/mol}$$

Para obtener el volumen de MeOH requerido:

$$200\text{mL AS} \left(\frac{0.915\text{g}}{1\text{mL}} \right) \left(\frac{1\text{mol}}{873.88\text{g}} \right) = .020941\text{mol AS}$$

Se tiene la relación de 5.4 veces mol de MeOH respecto de AS.

$$0.20941\text{mol AS} \left(\frac{5.4\text{mol MeOH}}{1\text{mol AS}} \right) \left(\frac{32.04\text{g}}{1\text{mol}} \right) = 36.2 \text{ g MeOH}$$

Se toma en cuenta la pureza del metanol utilizado (99.909% másica).

$$\frac{36.2 \text{ g MeOH}}{0.99909} = 36.3 \text{ g MeOH}$$

$$36.3 \text{ g MeOH} \left(\frac{1 \text{ mL MeOH}}{0.788 \text{ g}} \right) = 46.0 \text{ mL MeOH}$$

Para la cantidad utilizada de NaOH.

$$36.3 \text{ g MeOH} \left(\frac{0.33\% \text{ NaOH}}{100\% \text{ MeOH}} \right) = 0.12 \text{ g NaOH}$$

Anexo B: Lavados de biodiesel.

Los lavados del biodiesel en el embudo de separación, se realizaron de acuerdo a la siguiente secuencia:

Se examinaron técnicas de lavado de biodiesel en la literatura (Torres Cruz, 2009), se inició por utilizar agua caliente, 80 °C aproximadamente, se agrega una cantidad 1.5 veces el volumen contenido de biodiesel en el embudo de separación, la adición del agua debe ser por una de las paredes del embudo para evitar que el jabón que pueda contener el biodiesel forme una emulsión.

Se agita lentamente el embudo por 30 segundos, procurando evitar emulsiones, una vez transcurrido ese tiempo, se deja reposar el embudo y se elimina la fase acuosa que va a parar a residuos, y a la fase orgánica se le realizan dos lavados más para eliminar el metanol sobrante, el jabón formado, el catalizador y dejar solamente el biodiesel y el aceite que no reaccionó y que son inmiscibles en agua.

En caso de que se forme una emulsión existen tres opciones para romperla.

- 1- Dejar reposar la emulsión por un tiempo prolongado hasta que ésta desaparezca; tiene la desventaja de que el tiempo de reposo es mayor a 24 horas, por lo que es poco recomendable.
- 2- Agregar una solución salina a 70 °C (NaCl recomendado 1.7 M) de volumen 1.5 veces mayor al de biodiesel contenido en el embudo y agitar lentamente la emulsión, de ser necesario lavar de esta forma en dos ocasiones.
- 3- Agregar una solución ácida a 40 °C (HCl 0.1 M), un volumen 1.5 veces mayor al biodiesel obtenido y agitar lentamente hasta romper la emulsión.

Para esta tesis los lavados en los 4 primeros experimentos reportados fueron iguales, para evitar diferencias de rendimiento por acción de pérdidas durante la purificación del biodiesel.

Anexo C: Cálculo del rendimiento de la reacción.

$$\overline{PM}_{Trig} = 873.9 \text{ g/mol}$$

$$Densidad_{AS} = 0.915 \text{ g/mL}$$

Con estos datos se calcula el número de moles utilizados en la prueba:

$$200 \text{ mL AS} \left(\frac{0.915 \text{ g AS}}{1 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Trig}}{873.9 \text{ g}} \right) = 0.21 \text{ mol Trig}$$

Si la reacción se llevara al 100%, la cantidad de biodiesel generado será:

$$0.21 \text{ mol Trig} \left(\frac{3 \text{ mol Bd}}{1 \text{ mol Trig}} \right) = 0.63 \text{ mol Bd}$$

$$0.63 \text{ mol Bd} \left(\frac{292.7 \text{ g Bd}}{1 \text{ mol Bd}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL Bd}}{0.88 \text{ g Bd}} \right) = 208.9 \text{ mL Bd}$$

Tomando como ejemplo la cantidad de biodiesel obtenido en el experimento 1 172.3 mL, obtenemos su rendimiento:

$$\text{Rendimiento \%} = \frac{\text{Vol. obtenido}}{\text{Vol. calculado}} \times 100$$

$$82.5\% = \frac{172.3 \text{ mL Bd}}{208.9 \text{ mL Bd}} \times 100$$

El cálculo del \overline{PM}_{Trig} y \overline{PM}_{Bd} se explican en el Anexo H.

Anexo D: Bandas de absorción del espectro de IR medio.

Zonas del espectro IR medio (Primo Yúfera, 1995).

3700-2500 cm^{-1} Vibraciones de valencia con hidrógeno (μ pequeñas).

ν_{OH} 3700-2500 cm^{-1} (bandas intensas).

Especies libres 3700-3500 cm^{-1} .

Especies asociadas: disminuye la frecuencia:

Alcoholes hasta 3300 cm^{-1} .

Ácidos: bandas muy anchas, centro en 3000 cm^{-1} .

ν_{NH} 3550-3100 cm^{-1} (bandas de intensidad media).

Especies libres 3550-3400 cm^{-1} .

Especies asociadas: disminuye la frecuencia.

ν_{CH} 3330-2700 cm^{-1} (bandas de intensidad variable, depende del número de grupos CH presentes y de la polaridad de los enlaces).

La posición depende de la hibridación del carbono:

$\nu_{Csp^3-H} = 3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$.

$\nu_{Csp^2-H} = 3100 - 2980 \text{ cm}^{-1}$.

$\nu_{Csp-H} = 3333 - 3267 \text{ cm}^{-1}$.

$\nu_{O=Csp^2-H} = 2260 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ (aldehídos).

2260-2100 cm^{-1} Vibraciones de valencia de enlaces triples o cumúlenos (k elevadas).

$\nu_{C\equiv C}$ 2260-2100 cm^{-1} bandas débiles.

$\nu_{C\equiv N}$ 2260-2215 cm^{-1} bandas de intensidad media Espectroscopia IR.

2000-1400 cm^{-1} Vibraciones de valencia de enlaces dobles o parcialmente dobles (hacia 1600-1400 cm^{-1} también doblajes: δ_{OH} , δ_{NH} , δ_{CH}).

$\nu_{C=O}$ 1900-1550 cm^{-1} bandas intensas, su posición depende de los sustituyentes.

$\nu_{C=C}$ 1680-1630 cm^{-1} bandas de intensidad media a débil.

$\nu_{C=N}$ 1690-1520 cm^{-1} bandas de intensidad media.

$\nu_{C\approx C}$ 1610-1450 cm^{-1} varias bandas, intensidad variable.

$\nu_{N\approx O}$ 1570-1310 cm^{-1} bandas intensas.

1400-1000 cm^{-1} Región de la huella de la molécula. Vibraciones de valencia de enlaces simples y doblajes, muy fuertemente acopladas.

ν_{C-O} Bandas con acentuado carácter de vibraciones de valencia con oxígeno o

ν_{C-F} flúor, reconocibles por su elevada intensidad.

También aparecen aquí las vibraciones de valencia de enlaces dobles con elementos del tercer periodo o superiores ($\nu_{C=S}$, $\nu_{S=O}$, $\nu_{P=O}$, bajo valor de k).

1000-650 cm^{-1} Vibraciones de doblajes fuera del plano. Vibraciones de valencia de baja energía.

γ_{CH} Olefinas y aromáticos. Varias bandas, dependen del patrón de sustitución.

γ_{OH} Presentes en alcoholes y ácidos asociados.

γ_{NH} Presentes en aminas y amidas.

Anexo E: Determinación de la rampa de temperatura y tiempo de retención para el análisis de las muestras en el cromatógrafo de gases.

De trabajos anteriores (Torres Cruz, 2009), se ha establecido una rampa de temperatura de 150 – 220 °C para el análisis de la mezcla de ésteres de metilo. Se utilizó dicha rampa, para establecer los tiempos en los que la señal aparece en el cromatógrafo, primero se hace una prueba con 1 µL de n-hexano puro, para observar la aportación del área del solvente a nuestro cromatograma.

El n-hexano aparece en los primeros cuatro minutos de la corrida como se observa en la figura 14.

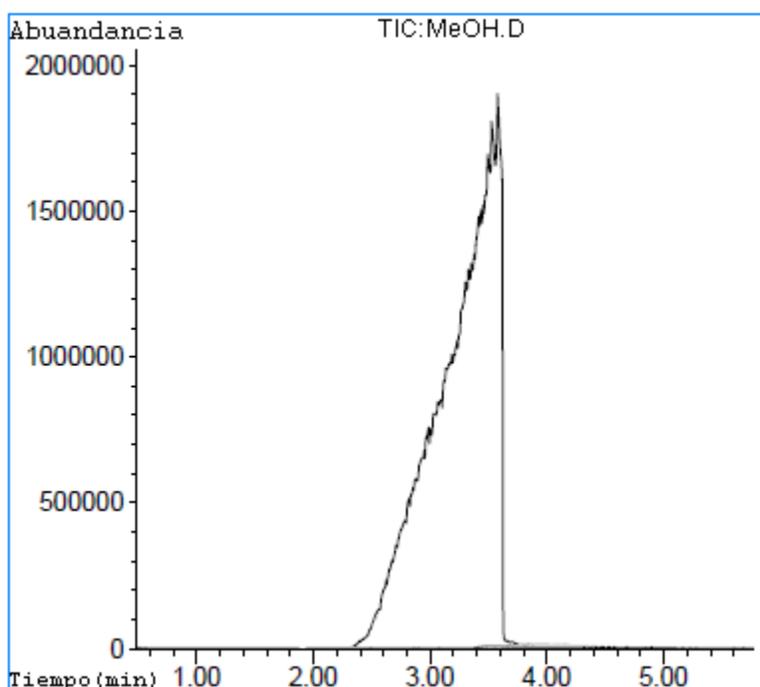


Figura 14. Cromatograma del n-hexano grado HPLC.

Luego se realiza una prueba con biodiesel puro, para observar entre que tiempos se obtiene la señal relacionada con la mezcla de ésteres. En la figura 15 se muestra el cromatograma obtenido para un experimento a 60 °C, tomado después de 90 minutos de reacción.

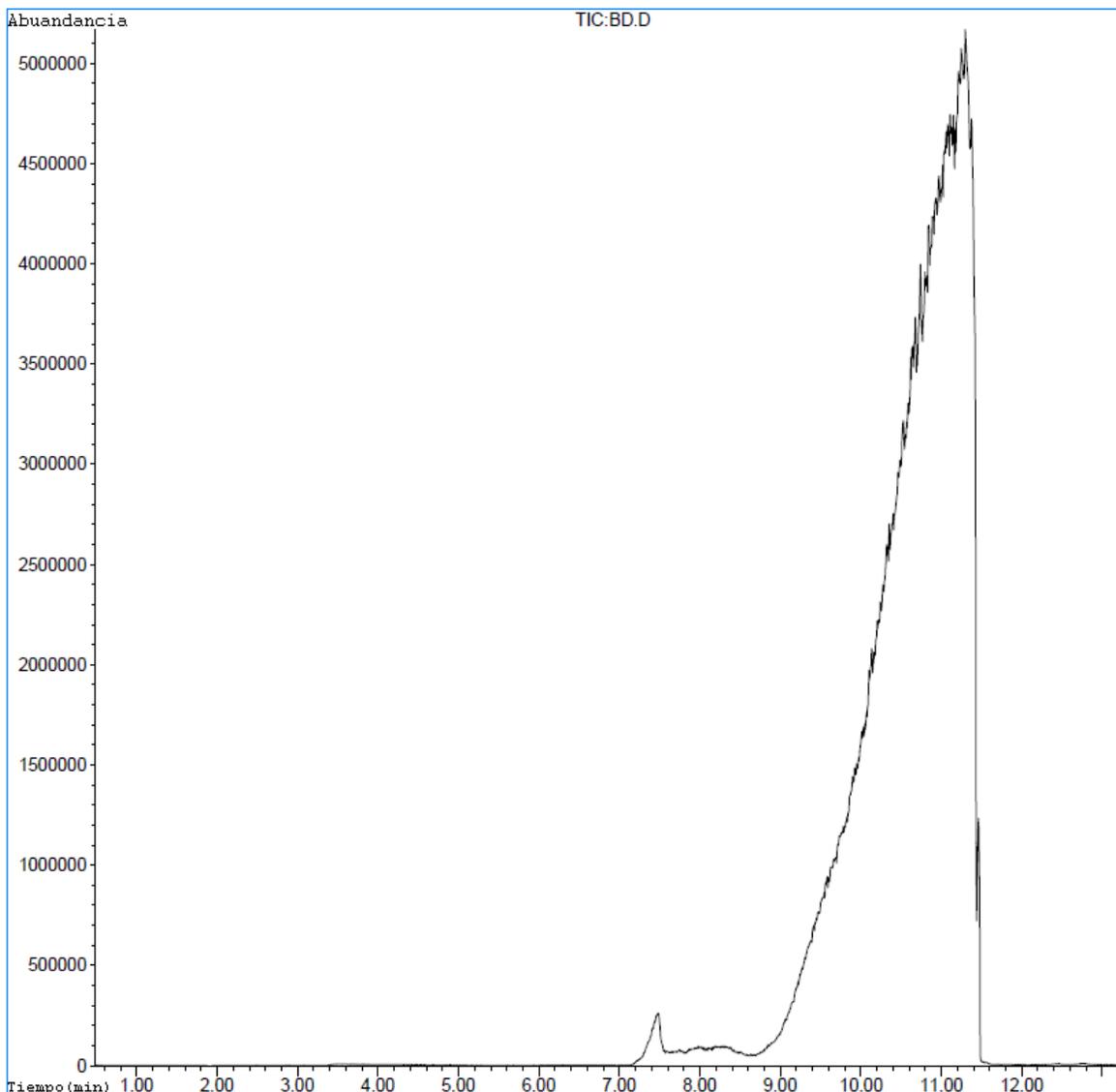


Figura 15. Cromatograma para el biodiesel puro obtenido del experimento 6.

Se establece un análisis de 15 minutos en el cromatograma con una rampa de temperatura de 150 a 220 °C.

El equipo tiene la posibilidad de eliminar la señal del solvente, empezando a registrar la señal a partir de un tiempo definido por el operador, por lo que se decidió empezar a analizar a partir del minuto cinco, con lo que se asegura que el área que se obtenga no tendrá una contribución del solvente empleado.

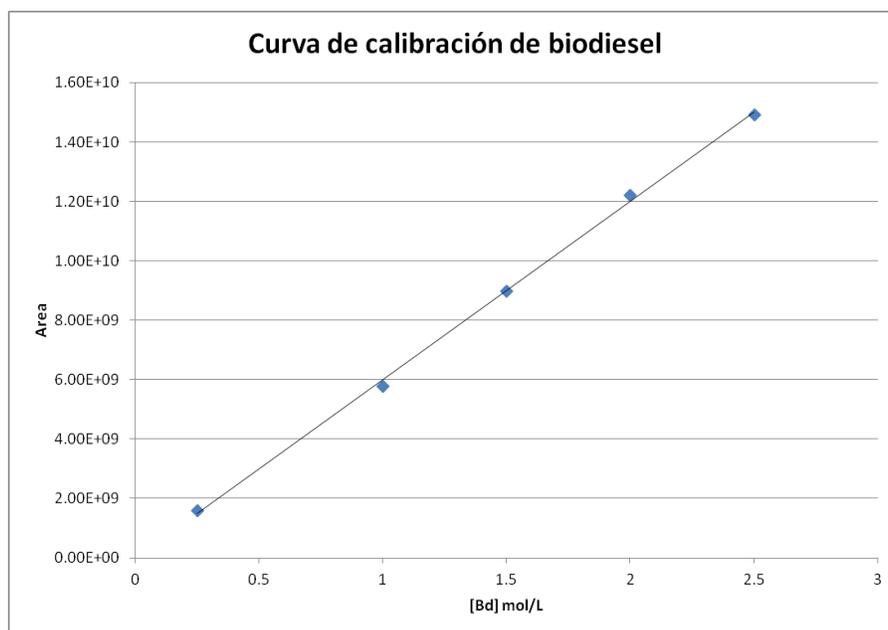
Anexo F: Obtención de la curva de calibración.

Del análisis de disoluciones de biodiesel con concentraciones conocidas, en el cromatógrafo, se obtienen las áreas de los picos reportados en la tabla 16.

Tabla 16. Valores de concentración de biodiesel y área asociada para la calibración.

Muestra	[Bd]	Área (x10 ⁹)
1	2.5	14.9
2	2	12.2
3	1.5	8.99
4	1	5.78
6	0.25	1.60

Con los datos de la tabla 11, se genera la gráfica 2 de área contra concentración de esteres de metilo.



Gráfica 7. Curva de calibración del biodiesel en el cromatógrafo de gases.

La ecuación obtenida de la regresión lineal es:

$$Area = 6.0 \times 10^9 [Bd] + 7.36 \times 10^5$$

Coefficiente de correlación $R^2 = 0.999$

Anexo G: Datos de las lecturas por triplicado para las muestras experimentales.

El análisis en el cromatógrafo de las muestras de los experimentos 5, 6, 7, 8 y 9 se hizo por triplicado; obteniendo áreas que representan la abundancia de biodiesel en cada muestra y estas se promediaron, la tabla 17 se muestra los resultados.

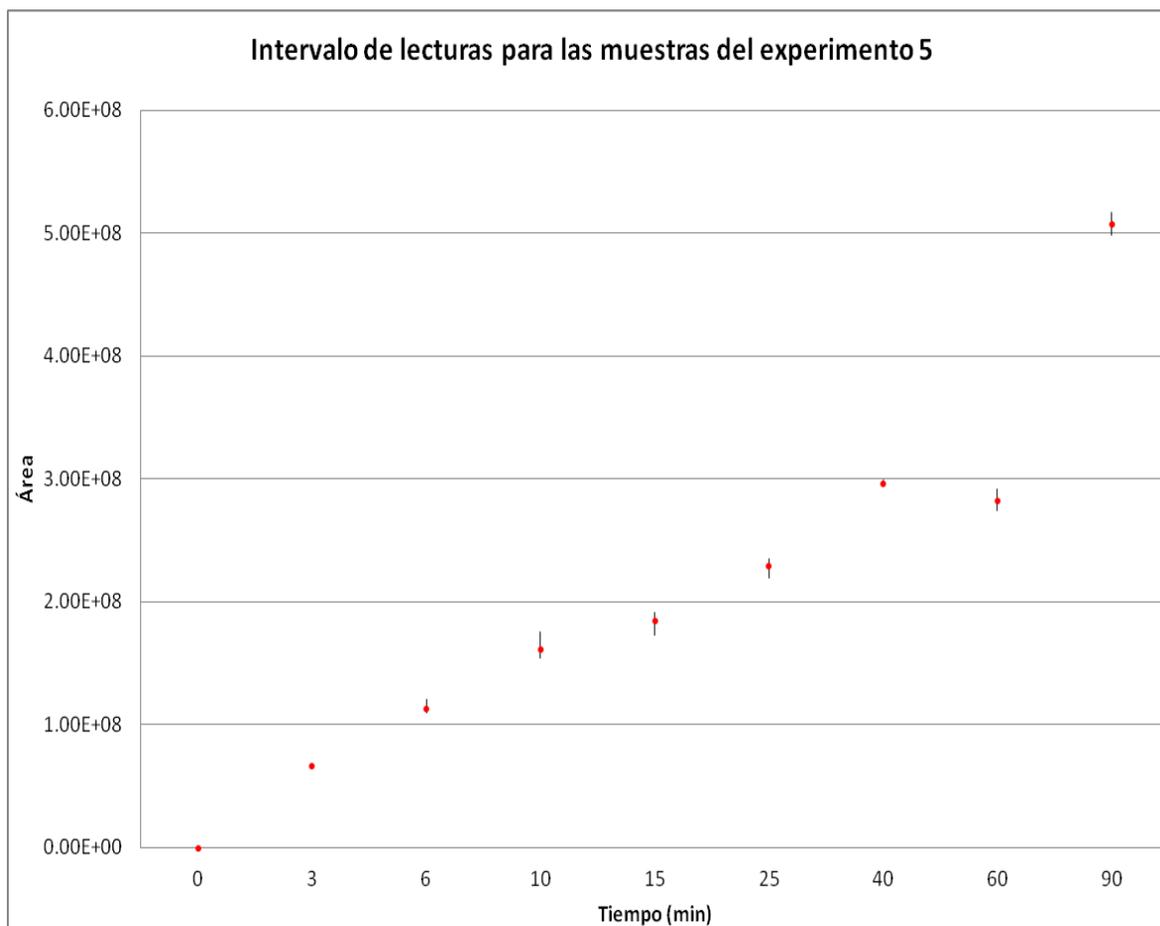
Tabla 17. Lecturas del área correspondiente a la abundancia de biodiesel en la muestra, por triplicado.

Experimento 5 (30 °C)				
Área correspondiente				
Tiempo (min)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Promedio
0	6.03E+04	8.25E+04	8.32E+04	7.53E+04
3	6.55E+07	6.67E+07	6.72E+07	6.65E+07
6	1.09E+08	1.20E+08	1.10E+08	1.13E+08
10	1.76E+08	1.55E+08	1.55E+08	1.62E+08
15	1.73E+08	1.89E+08	1.91E+08	1.84E+08
25	2.19E+08	2.34E+08	2.36E+08	2.30E+08
40	2.94E+08	2.96E+08	2.99E+08	2.96E+08
60	2.92E+08	2.83E+08	2.74E+08	2.83E+08
90	4.98E+08	5.17E+08	5.07E+08	5.07E+08
Experimento 6 (40 °C)				
Tiempo (min)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Promedio
0	4.30E+05	4.42E+05	4.35E+05	4.36E+05
3	1.15E+08	1.07E+08	1.04E+08	1.09E+08
6	1.60E+08	1.81E+08	1.85E+08	1.75E+08
10	2.89E+08	2.69E+08	2.67E+08	2.75E+08
15	2.92E+08	3.03E+08	2.97E+08	2.97E+08
25	3.18E+08	3.43E+08	3.41E+08	3.34E+08
40	4.92E+08	5.17E+08	5.16E+08	5.08E+08
60	6.82E+08	6.57E+08	6.61E+08	6.67E+08
90	6.79E+08	6.90E+08	6.89E+08	6.86E+08
Experimento 7 (50 °C)				
Tiempo (min)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Promedio
0	7.64E+05	7.61E+05	7.48E+05	7.58E+05
3	1.28E+08	1.32E+08	1.36E+08	1.32E+08
6	2.31E+08	2.45E+08	2.40E+08	2.39E+08
10	2.63E+08	2.84E+08	2.84E+08	2.77E+08
15	3.70E+08	3.52E+08	3.50E+08	3.57E+08
25	5.02E+08	5.15E+08	5.14E+08	5.10E+08
40	7.32E+08	7.21E+08	7.22E+08	7.25E+08
60	1.19E+09	1.04E+09	1.11E+09	1.11E+09
90	1.20E+09	1.38E+09	1.39E+09	1.32E+09
Experimento 8 (60 °C)				
Tiempo (min)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Promedio
0	3.95E+04	4.79E+04	4.96E+04	4.57E+04
3	1.87E+08	1.94E+08	1.89E+08	1.90E+08
6	3.18E+08	3.17E+08	3.17E+08	3.17E+08
10	4.35E+08	4.46E+08	4.31E+08	4.37E+08
15	5.30E+08	5.48E+08	5.50E+08	5.43E+08
25	8.41E+08	8.43E+08	8.52E+08	8.45E+08
40	1.22E+09	1.23E+09	1.26E+09	1.24E+09
60	1.66E+09	1.67E+09	1.65E+09	1.66E+09
90	1.83E+09	1.80E+09	1.86E+09	1.83E+09

Tabla 17. Lecturas del área correspondiente a la abundancia de biodiesel en la muestra, por triplicado (continuación).

Tiempo	Experimento 9 (70 °C)			
	Área correspondiente			
	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Promedio
0	4.59E+04	5.72E+04	6.09E+04	5.47E+04
3	2.77E+08	2.88E+08	2.96E+08	2.87E+08
6	4.80E+08	4.46E+08	4.73E+08	4.66E+08
10	6.87E+08	6.82E+08	6.94E+08	6.88E+08
15	8.47E+08	1.11E+09	1.04E+09	9.99E+08
25	1.46E+09	1.34E+09	1.32E+09	1.37E+09
40	1.99E+09	1.82E+09	1.80E+09	1.87E+09
60	2.30E+09	2.40E+09	2.30E+09	2.33E+09
90	2.47E+09	2.42E+09	2.46E+09	2.45E+09

Se muestra en la gráfica 7 los intervalos de lectura de las áreas y el promedio (•) para cada muestra en el experimento 5 a 30 °C.



Gráfica 8. Lecturas por triplicado y promedios para las muestras a 30 °C.

Anexo H: Cálculo del peso molecular AS

Composición del aceite de soya.

ácido graso	% mol	Peso molecular g/mol
Mirístico	0.1	228.36
Palmítico	10.5	256.4
Esteárico	3.2	284.48
Oleico	22.3	282.46
Linoleico	54.5	280.44
Linolenico	8.3	278.43
Araquidónico	0.2	304.47
Eicosenoico	0.9	310.51

Con esta composición se obtiene el peso promedio de un ácido graso.

$$\overline{PM}_{AG} = \sum x_i PM_i$$

Donde i es cada ácido graso, y x es:

$$x = \frac{\% \text{ del ácido presente}}{100\%}$$

En un triglicérido se tienen 3 moléculas de ácido graso, por lo que \overline{PM}_{AG} se multiplica por 3. Se le añade el peso de la glicerina, que es la molécula que une a los ácidos grasos para formar el triglicérido.

$$\overline{PM}_{AG} = 278.6 \text{ g/mol}$$

$$\overline{PM}_{Bd} = 292.7 \text{ g/mol}$$

$$PM_{glicerina} = 92.1 \text{ g/mol}$$

$$3(\overline{PM}_{AG}) + PM_{glicerina} = 927.9 \text{ g/mol}$$

Sin embargo, la unión de los ácidos con la glicerina, libera 3 moléculas de agua por lo que se le restan el peso de tres moléculas de agua.

$$\overline{PM}_{Trig} = \frac{927.9 \text{ g}}{\text{mol}} - 3 \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = 873.9 \text{ g/mol}$$

[x]

Anexo I: Cálculo de la concentración de triglicéridos.

Cálculo de la concentración de triglicéridos a un tiempo de reacción t.

Concentración inicial de triglicéridos

$$\overline{PM}_{Trig} = 873.9 \text{ g/mol}$$

246 mL de mezcla

$$[Trig]_i = 183 \text{ g AS} \left(\frac{1 \text{ mol}}{873.9 \text{ g}} \right) \left(\frac{1}{0.246 \text{ L}} \right) = 0.851 \text{ M}$$

Tomemos el valor de concentración de esteres de metilo a 10 minutos en el experimento a 50 °C.

Experimento	5	6	7	8	9
Tiempo (min)	Concentración [Bd]				
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0.05	0.09	0.11	0.16	0.24
6	0.09	0.15	0.20	0.26	0.39
10	0.13	0.23	0.23	0.36	0.57

Como se forman 3 moles de biodiesel por cada mol de triglicérido que reacciona se tiene que:

$$[Trig]_i - [Trig]_{rxn} = [Trig]_{fin}$$

$$[Trig]_{rxn} = \frac{[Bd]}{3}$$

$$[Trig]_{fin} = 0.851 \text{ M} - \frac{0.20 \text{ M}}{3} = 0.79 \text{ moles de Trig/L}$$

La concentración de triglicéridos (aceite de soya) en un momento dado, se utilizará en el tratamiento cinético de primero y segundo orden de la obtención de la constante de rapidez de reacción k.