



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE LA
TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS
UTILIZANDO $ZnO-Na_2ZrO_3$ COMO CATALIZADOR
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

PRESENTA

IQ. LAURA ADRIANA GUERRERO GUDIÑO

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DIRECTORES

DR. CARLOS O. CASTILLO ARAIZA

DR. JORGE G. VÁZQUEZ ARENAS

CDMX, JUNIO 2023



CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN
DE TRIGLICÉRIDOS UTILIZANDO $ZnO-Na_2ZrO_3$ COMO CATALIZADOR PARA
LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

LAURA ADRIANA GUERRERO GUDIÑO

2202800120

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA
QUÍMICA)

DIRECTORES:

DR. CARLOS O. CASTILLO ARAIZA

DR. JORGE G. VÁZQUEZ ARENAS

JURADO EVALUADOR:

DR. SERGIO ANTONIO GÓMEZ TORRES (PRESIDENTE)

DR. JOSÉ ANTONIO COLIN LUNA (SECRETARIO)

DR. JOSÉ ESCOBAR AGUILAR (VOCAL)

CIUDAD DE MÉXICO, 15 DE JUNIO DEL 2023

El Comité de Posgrado en Ingeniería Química de la División de Ciencia Básicas e Ingeniería de la Unidad Iztapalapa ha designado como jurado evaluador a:

Presidente:	Dr. Sergio Antonio Gómez Torres	Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa)
Secretario:	Dr. José Antonio Colín Luna	Universidad Autónoma Metropolitana (Azcapotzalco)
Vocal:	Dr. José Escobar Aguilar	Instituto Mexicano del Petróleo

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos Aplicada a Sistemas Químicos y Biológicos (LIRC)
Av. San Rafael Atlixco No. 186. C.P. 09340. Ciudad de México

El trabajo descrito en esta tesis fue apoyado económicamente por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con No CVU. 1082683.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres,

A mi madre, Alejandra Gudiño, por su fortaleza, comprensión, amor y entrega hacia mí. Por todo lo que has hecho y dejado de hacer por mí, por educarme con los valores que me han convertido en la mujer que soy hoy.

A mi padre, Alfonso Guerrero, por creer en mí y enseñarme a nunca darme por vencida, a siempre creer en mis capacidades y que todo es posible cuando se desea con el corazón. Gracias por tu apoyo incondicional desde siempre.

A mis hermanas,

A Daría, por siempre estar presente, por creer inquebrantablemente en mí y por ser compañerita de vida constante. Aprecio tu admiración y bondad.

A Palmira, porque incluso en la distancia, nunca dudaste un momento en mí. Gracias por darme fuerzas para seguir adelante y por respetar siempre mis espacios y momentos. Tu ánimo en momentos de estrés y desasosiego ha sido invaluable.

A ti, Moisés Cruz, por nunca dejarme sola, ya sea a la distancia o de manera presencial. Siempre has estado incondicionalmente para mí. Aprecio tu paciencia al escuchar mis quejas. Por decirme las palabras correctas que me permitieron seguir adelante. Con todo mi amor, gracias.

A mis directores de tesis, mi más profunda gratitud y admiración:

Al Dr. Carlos Omar Castillo, gracias por tus consejos y el tiempo brindado. Tu entusiasmo y amor por la investigación y la divulgación científica han sido inspiradores. Aprecio la seguridad y confianza inculcada de que todos somos capaces cuando aplicamos el esfuerzo necesario.

Al Dr. Jorge Vazquez, gracias por todo el conocimiento que compartiste conmigo, por tu paciencia, dedicación, atención y el tiempo invertido que hicieron posible la culminación de este trabajo.

A Fernando, Dalia, Itzayana, Gerardo, Edgar, Brianda e Ivonne, quienes conforman el Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos, gracias por el tiempo, las risas, las anécdotas, y los agradables momentos compartidos.

A los amigos que conocí durante el posgrado y con quienes he tenido el privilegio de conservar la amistad: Amaay, Jessica, Abigail, Eduardo y Aurora, gracias por su apoyo constante, sus porras, su perspectiva compartida y su valiosa amistad. Los admiro.

Con todo mi cariño, muchas gracias.

RESUMEN

Se proponen dos hipótesis mecanísticas de la reacción de transesterificación de triglicéridos sobre el $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$ para la obtención de biodiésel. Estas hipótesis se evalúan al describir la actividad catalítica observada en un estudio experimental reportado en la literatura. El estudio se llevó en un reactor de tanque agitado operado por lote, el cual está constituido por tres fases: fluida (metanol), dispersa (triglicéridos) y sólida (catalizador), en transitorio y en estado estacionario. La primera hipótesis se basa en el formalismo Eley-Rideal (ER). La segunda hipótesis, Inter-Metoxi, se basa en evidencia teórica (estudios DFT), evidencia experimental (evaluación catalítica del material) y fundamentos de la cinética química. Se considera que la reacción de transesterificación involucra al anión metóxido desorbido y (mono, di y tri) glicéridos en una inter-región química (iq), película adyacente a la superficie catalítica, donde se presentan fuerzas tipo Van der Waals entre estas especies químicas y el sitio activo.

Los mecanismos de reacción se transfieren a modelos cinéticos y se acoplan las velocidades de reacción al modelo del reactor. Se ajustaron las observaciones experimentales de la evaluación catalítica reportadas mediante un análisis de regresión. Se utilizan las subrutinas DVODE y ODRPACK programadas en FORTRAN para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante, y la estimación de los parámetros cinéticos por minimización de la función objetivo. Para evaluar la confianza del modelo se realizó análisis estadístico y fenomenológico.

Ambos formalismos cinéticos son capaces de describir las observaciones experimentales. Sin embargo, el modelo Inter-Metoxi mostró mejor confianza estadística en términos de los parámetros cinéticos. Además, se encontró que todas las velocidades de reacción juegan un rol importante en la reacción de transesterificación, y se cuestiona el desarrollo de modelos cinéticos que siguen aproximaciones cinéticas (pseudo-equilibrio) desde el principio. Se recomienda el desarrollo de modelos basados en la solución completa.

Se realizan simulaciones a nivel de reactor multifásico, variando el rango de los coeficientes de transporte de masa interfacial, la constante de partición de triglicérido y la relación molar metanol: aceite, para analizar su efecto en el comportamiento cinético y macroscópico de la transesterificación en términos de la actividad y producción de biodiésel. Se encontró que minimizar las resistencias interfaciales en el sistema trifásico de reacción permite obtener mayores conversiones a biodiesel en menos tiempo. Una menor partición del TG a la fase fluida disminuye la velocidad de producción de ésteres metílicos y de adsorción de metanol, impactando negativamente en la transesterificación. Cada modelo responde diferente a la variación de la relación molar metanol: aceite. En relaciones molares altas, el modelo basado en el formalismo ER disminuye la velocidad de adsorción del metanol, la velocidad global del metanol y la concentración de ésteres metílicos en la iq. Por otro lado, para el mecanismo Inter-Metoxi, estas velocidades se incrementan. Sin embargo, en ambos mecanismos, aumenta incrementa la fracción de especies adsorbidas.

Los modelos cinéticos desarrollados en esta investigación y la estrategia numérica empleada pueden ser herramientas útiles en futuros estudios que se centren en el diseño y escalado de un reactor industrial para la transesterificación de triglicéridos utilizando el catalizador $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	4
RESUMEN.....	5
ÍNDICE.....	6
NOMENCLATURA	13
INTRODUCCIÓN.....	15
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	18
1.1 IMPACTO SOCIAL.....	18
1.2 BIODIÉSEL.....	22
1.2.1 PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DEL BIODIÉSEL	23
1.3 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL.....	24
1.4 TRANSESTERIFICACIÓN.....	25
1.5 ANTECEDENTES DE LA CATÁLISIS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL	26
1.6 CLASIFICACIÓN DE LA CATÁLISIS: ACIDA, BÁSICA, HOMOGÉNEA, BIOLÓGICA Y HETEROGÉNEA. ...	28
1.7 VARIABLES QUE AFECTAN LA REACCIÓN	31
1.7.1 EFECTO DE LA HUMEDAD Y ÁCIDOS GRASOS LIBRES.....	32
1.7.2 EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR	32
1.7.3 EFECTO Y CANTIDAD MÁSCA DEL CATALIZADOR.....	32
1.7.4 EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN	32
1.7.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN	33
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	34
2.1 MECANISMO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.	34
2.1.1 MECANISMO DE REACCIÓN CON CATALIZADORES ÁCIDOS	34
2.1.2 MECANISMO DE REACCIÓN CON CATALIZADORES BÁSICOS.....	35
2.2 MODELOS CINÉTICOS DE LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA	36

2.3	CATALIZADORES BÁSICOS UTILIZADOS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN	43
2.3.1	SILICATO DE SODIO (Na_2SiO_3)	44
2.3.2	ÓXIDO DE CINC (ZnO)	45
2.3.3	CINC SILICATO DE SODIO (Na_2ZnSiO_4)	46
2.3.4	CIRCONATO DE SODIO CON ÓXIDO DE CINC ($ZnO \cdot Na_2ZrO_3$)	46
2.4	INTER-REGIÓN QUÍMICA	47
CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS		50
3.1	PLANTEAMIENTO SINTÉTICO DEL PROBLEMA	50
3.2	HIPÓTESIS	50
3.3	OBJETIVOS	50
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA		52
4.1	MODELO DEL REACTOR	53
4.2	MODELO CINÉTICO	56
4.2.1	MECANISMO DE REACCIÓN	56
4.2.2	VELOCIDAD DE REACCIÓN	59
4.3	ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	61
4.4	ESTUDIOS DE SENSIBILIDAD	62
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		63
5.1	ANÁLISIS CINÉTICO	63
5.1.1	ANÁLISIS ESTADÍSTICO: MODELO Y PARÁMETROS	63
5.1.2	PREDICCIONES DEL MODELO DEL REACTOR	68
5.1.3	COMPARACIÓN ENTRE MODELOS	78
5.1.4	ESTUDIO DE SENSIBILIDAD DEL MODELO	81
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO		98
REFERENCIAS		100
ANEXOS		107
ANEXO A- MODELOS CINÉTICOS PROPUESTOS EN LA LITERATURA PARA LA CATÁLISIS HOMOGÉNEA		107
ANEXO B- SISTEMA EXPERIMENTAL		113
A.B.1	REACTOR	113
A.B.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE CINC-CIRCONATO DE SODIO ($ZnO \cdot Na_2ZrO_3$) ...	114

A.B.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	118
ANEXO C- ESTRUCTURA Y DIMENSIONES DE LAS MOLÉCULAS REACTIVAS.	128
ANEXO D- MODELO DEL REACTOR.....	129
ANEXO E- ANÁLISIS DIMENSIONAL DEL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA.	132
ANEXO F- VELOCIDADES DE REACCIÓN PARA ELEY RIDEAL E INTER-METOXI	133
ANEXO G- CONSTANTES DE EQUILIBRIO, DE ADSORCIÓN Y DE REACCIÓN.....	137
ANEXO H- TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	138
ANEXO I- CAMBIO DE CONCENTRACIÓN DE LA ESPECIE EN FASE DP, F, IQ Y EXPERIMENTAL.	140

ÍNDICE DE FIGURAS EN EL DOCUMENTO

FIGURA 1.1.1. A) CONCENTRACIÓN GLOBAL DE CO ₂ EN LA ATMOSFERA, LÍNEA ROJA REPRESENTA EL PROMEDIO MENSUAL, MIENTRAS QUE LA AZUL EL PROMEDIO ANUAL; B) INCREMENTO DE TEMPERATURA, EFECTO DEL CALENTAMIENTO GLOBAL [10].	19
FIGURA 1.1.2. EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO PER CÁPITA, 2019[11].	20
FIGURA 1.1.3. COMBINACIÓN DE FUENTES DE ENERGÍAS PRIMARIAS EN MÉXICO[12].	21
FIGURA 1.1.4. PORCENTAJE DE LA DEMANDA MUNDIAL Y NACIONAL DE DETERMINADOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS EN EL 2020 (MILLONES DE BARRILES DE PETRÓLEO EQUIVALENTES).	21
FIGURA 1.4.1. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL POR TRANSESTERIFICACIÓN CATALÍTICA [7].	25
FIGURA 1.4.2. REACCIONES QUE OCURREN DURANTE LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS CON ALCOHOL [19].	26
FIGURA 1.5.1. DIAGRAMA COMPARATIVO DE ENERGÍA POTENCIAL DE UNA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA (RUTA INFERIOR) Y UNA REACCIÓN SIN CATALIZADOR (RUTA SUPERIOR) [21].	27
FIGURA 1.6.1. MECANISMOS DE TRANSPORTE Y DE REACCIÓN EN UNA PARTÍCULA CATALÍTICA DURANTE LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA (ELABORACIÓN PROPIA).	31
FIGURA 2.1.1. MECANISMO PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN CATALIZADA POR ÁCIDOS [20].	35
FIGURA 2.1.2. DILUCIDACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN CON CATALIZADOR BÁSICO [33].	36
FIGURA 2.3.1. VISTA LATERAL (IZQUIERDA) Y SUPERIOR (DERECHA) DE MODELOS DE SUPERFICIE DE (NA/SI) Na ₂ SiO ₃ : A) SUPERFICIE LIBRE, B) METANOL ADSORBIDO, C) METÓXIDO ADSORBIDO SOBRE SI (SILICIO) Y PROTÓN HIDROGENO SOBRE OXÍGENO, D) METÓXIDO ADSORBIDO SOBRE NA(SODIO) Y PROTÓN HIDRÓGENO AL OXÍGENO DEL SILICATO [53].	45
FIGURA 2.4.1. DISTRIBUCIÓN DE LAS FASES EN LA MEZCLA TRIFÁSICA DE REACCIÓN.	47
FIGURA 2.4.2. UBICACIÓN DE LA CAPA LÍMITE E INTER-REGIÓN QUÍMICA EN LA MEZCLA TRIFÁSICA DE REACCIÓN.	48
FIGURA 4.1.1. SISTEMA TRIFÁSICO (LIQUIDO-LIQUIDO-SOLIDO) DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.	54
FIGURA 4.1.2. TRANSPORTE DE LAS ESPECIES DE REACCIÓN DESDE EL SENO DE LA MEZCLA A LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR.	55
FIGURA 4.1.3. RESISTENCIAS A LA TRANSFERENCIA DE MASA EN EL SISTEMA TRIFÁSICO (DISPERSA-FLUIDO-SOLIDO) (53).	55
FIGURA 4.2.1. DESCRIPCIÓN GRAFICA DEL MECANISMO DE REACCIÓN TRANSESTERIFICACIÓN ER.	58
FIGURA 4.2.2. DESCRIPCIÓN GRAFICA DEL MECANISMO INTER-METOXI.	59
FIGURA 5.1.1. DIAGRAMA DE PARIDAD QUE COMPARA LAS CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES TG, M, ME Y G, TRIGLICÉRIDO, METANOL, ÉSTER METÍLICO Y GLICEROL EXPERIMENTAL A LA SALIDA DEL REACTOR CON LOS CALCULADOS PARA LOS DOS MODELOS CINÉTICOS: A) ER Y B) INTER-METOXI. LAS LÍNEAS DISCONTINUAS REPRESENTAN UNA DESVIACIÓN DE 10%.	64
FIGURA 5.1.2. CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO DE LAS ESPECIES (TG=TRIGLICÉRIDO, ME= ÉSTERES METÍLICOS, G=GLICEROL, DG= DIGLICÉRIDO, MG=MONOGLICÉRIDO EN FASE DISPERSA, Y M=METANOL, EN FASE FLUIDA), OBTENIDO MEDIANTE LA SOLUCIÓN DEL MODELO (LÍNEAS CONTINUAS) Y DATOS EXPERIMENTALES [9] (SÍMBOLOS: A) ER Y B) INTER-METOXI.	69
FIGURA 5.1.3. CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN DE DG Y MG EN CADA FASE, DISPERSA (DP), FLUIDA (F) E INTER-REGIÓN QUÍMICA (IQ) CON RESPECTO AL TIEMPO: A) ER Y B) INTER-METOXI.	70
FIGURA 5.1.4. PREDICCIÓN DEL CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN DE LAS ESPECIES EN EL ESTADO ESTACIONARIO PARA CINCO EXPERIMENTOS BAJO CONDICIONES DE OPERACIÓN DIFERENTES: 10% PESO Y 16:1, 1ER EXP; 1% PESO Y 16:1, 2DO EXP; 5.5% PESO Y 9.5:1, 3ER EXP; 10% PESO Y 3:1, 4TO EXP; 1% PESO Y 3:1, 5TO EXP, DEL MECANISMO DE REACCIÓN INTER-METOXI.	72
FIGURA 5.1.5. CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS Y SITIOS ACTIVOS DISPONIBLES (θ_M , θ_{MTH} , θ^*) CON RESPECTO AL TIEMPO, CALCULADAS POR SOLUCIÓN DEL MODELO: A) ER Y B) INTER-METOXI.	73
FIGURA 5.1.6. VELOCIDADES PARA LOS DISTINTOS PASOS DE REACCIÓN: A) ER Y B) INTER-METOXI, K: S O IQ DONDE OCURRE LA REACCIÓN.	75
FIGURA 5.1.7. VELOCIDADES DE LAS ESPECIES PARTICIPES EN LA REACCIÓN: A) ER Y B) INTER-METOXI.	77
FIGURA 5.1.8. CAMBIO DE LAS ESPECIES QUE REACCIONAN CON EL TG CON RESPECTO AL TIEMPO PARA PRODUCIR ME.	78
FIGURA 5.1.9. COMPARACIÓN DEL CONSUMO Y VELOCIDAD DEL TRIGLICÉRIDO (TG).	80

FIGURA 5.1.10. CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN DE ÉSTER METÍLICO EN LA FASE DISPERSA, CUANDO VARÍA EL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL TG: A) ER Y B) INTER-METOXI.....	82
FIGURA 5.1.11 CAMBIO EN LA VELOCIDAD DE FORMACIÓN DEL ME EN LA INTER-REGIÓN QUÍMICA CUANDO SE VARÍA EL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL TG: A) ER) Y B) INTER-METOXI.	84
FIGURA 5.1.12. CAMBIO EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DEL METANOL EN LA INTER-REGIÓN QUÍMICA CUANDO VARÍA LA CONSTANTE PARTICIÓN DEL TG: A) ER Y B) INTER-METOXI. IM Y ER INDICAN EL MECANISMO AL QUE PERTENECE LA VELOCIDAD DE DESAPARICIÓN DEL METANOL.	85
FIGURA 5.1.13. FRACCIÓN DE SITIOS CUBIERTOS POR METANOL CUANDO VARÍA EL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL TG: A) ELEY-RIDEAL Y B) INTER-METOXI.	87
FIGURA 5.1.14. CAMBIO EN LA VELOCIDAD DE ADSORCIÓN DEL METANOL CUANDO SE VARÍA LA RELACIÓN MOLAR: A) ER ($rA1s$) Y B) INTER-METOXI (rAs).	89
FIGURA 5.1.15. VELOCIDAD DE DESAPARICIÓN DEL METANOL VARIANDO LA RELACIÓN MOLAR: A) ER Y B) INTER-METOXI.	91
FIGURA 5.1.16. CAMBIO EN LA FRACCIÓN DE SITIOS DE METANOL ADSORBIDO CUANDO CAMBIA LA RELACIÓN MOLAR METANOL: ACEITE: A) ER Y B) INTER-METOXI.	93
FIGURA 5.1.17. CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN DE ME EN LA INTER-REGIÓN QUÍMICA: A) ER Y B) INTER-METOXI.	95
FIGURA 5.1.18. CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS CON RESPECTO AL TIEMPO AL VARIAR LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE INTERFACIAL: A) ER Y B) INTER-METOXI.	97
FIGURA A 1. MODELO CINÉTICO DE SEIS ECUACIONES DIFERENCIALES QUE CONSIDERA TRES REACCIONES Y LA REACCIÓN GLOBAL DE TRANSESTERIFICACIÓN (67).	107
FIGURA A 2. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL METANOL.	128
FIGURA A 3. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL ANIÓN METÓXIDO.	128
FIGURA A 4. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL TRIGLICÉRIDO.	128
FIGURA A 5. TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN. (53)	138
FIGURA A 6. CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO DE LAS ESPECIES TG, M, ME, G, DG Y MG PARA LOS MECANISMOS ER E INTER-METOXI.	142

ÍNDICE DE TABLAS EN EL DOCUMENTO

TABLA 1.2.1. SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS ADECUADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL [2].	22
TABLA 1.2.2. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL DIÉSEL Y BIODIÉSEL.	23
TABLA 1.3.1. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL.	24
TABLA 1.6.1. COMPARACIÓN ENTRE LA CATÁLISIS HOMOGÉNEA, HETEROGÉNEA Y ENZIMÁTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL [8] [26].	29
TABLA 2.2.1. PASOS DE REACCIÓN EN EL MECANISMO ELEY-RIDEAL [35].	37
TABLA 2.2.2. REACCIONES ELEMENTALES EN EL MECANISMO DE REACCIÓN TIPO LHHW [35].	38
TABLA 2.2.3. REACCIONES ELEMENTALES DEL MECANISMO TIPO HATTORI [35].	38
TABLA 2.2.4. MECANISMO DE REACCIÓN TIPO E-R PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE PALMA CATALIZADO POR KF/ Ca-Mg-AL HIDROTALCITA [42].	40
TABLA 2.2.5. REACCIONES PROPUESTAS PARA EL MECANISMO DE TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL CON CaO/ZNO.	42
TABLA 2.3.1. CATALIZADORES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL UTILIZANDO CATALIZADORES BÁSICOS [33].	44
TABLA 3.3.1. EVALUACIÓN CINÉTICA DEL ACEITE DE SOYA BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN AL ESTADO ESTACIONARIO Y SU CONVERSIÓN.	52
TABLA 3.3.2. OBSERVACIONES INTERPOLADAS PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS EN TRANSITORIO.	53
TABLA 4.2.1. MECANISMO DE REACCIÓN Y CICLO CATALÍTICO CONSIDERADO PARA EL DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO.	56
TABLA 4.4.1. INTERVALO DE LOS VALORES DE LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE Y CONSTANTE DE PARTICIÓN QUE IMPACTAN EN LA TRANSFERENCIA DE MASA INTERFACIAL.	62
TABLA 5.1.1. VALORES DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS E INTERVALOS DE CONFIANZA DEL 95% DEL MODELO ER UTILIZADO PARA DESCRIBIR LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TG SOBRE EL CATALIZADOR MÁSICO ZNO- Na_2ZrO_3 .	65
TABLA 5.1.2. VALORES DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS E INTERVALOS DE CONFIANZA DEL 95% DEL MODELO INTER-METOXI UTILIZADO PARA DESCRIBIR LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TG SOBRE EL CATALIZADOR ZNO- Na_2ZrO_3 .	65
TABLA 5.1.3. MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACIÓN BINARIA DETERMINADA POR REGRESIÓN A LOS DATOS EXPERIMENTALES PARA EL MODELO ER.	67
TABLA 5.1.4. MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELACIÓN BINARIA DETERMINADA POR REGRESIÓN A LOS DATOS EXPERIMENTALES PARA EL MODELO INTER-METOXI.	67
TABLA 5.1.5. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA CADA EXPERIMENTO REALIZADO A 450 RPM.	71
TABLA A 1. CONSTANTES DE VELOCIDAD DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS POR TRES ETAPAS REVERSIBLES CON Y SIN LA REACCIÓN GLOBAL [68].	108
TABLA A 2. COMPARATIVA DE CONSTANTES CINÉTICAS RESUELTAS BAJO EL MISMO MODELO CINÉTICO PARA EL KOH Y NaOH COMO CATALIZADORES HOMOGÉNEOS.	109
TABLA A 3. VALORES DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA DEL TRIGLICÉRIDO DEL ACEITE DE GIRASOL USADO Y EL ACEITE DE COLZA A DOS TEMPERATURAS DIFERENTES[69].	109
TABLA A 4. MODELO GENERALIZADO NÚMERO 1 QUE NO DEPENDE DEL TIPO GLICÉRIDOS.	110
TABLA A 5. MODELO GENERALIZADO NÚMERO 2. LA VELOCIDAD DE REACCIÓN DEPENDE DEL ORIGEN DEL TRIGLICÉRIDO [71].	111
TABLA A 6. MODELO NÚMERO 3 QUE CONSIDERA EL TIPO DE TRIGLICÉRIDO, DIGLICÉRIDO, MONOGLICÉRIDO Y FORMACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS [71].	111
TABLA A 7. DIMENSIONES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR.	118
TABLA A 8. DISEÑO EXPERIMENTAL BBD ESTIMADO PARA ESTABLECER LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES DE TRANSESTERIFICACIÓN SOBRE ZNO- Na_2ZrO_3 COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO.	119
TABLA A 9. EVALUACIÓN CINÉTICA DEL ACEITE DE SOYA BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN AL ESTADO ESTACIONARIO Y SU CONVERSIÓN.	120
TABLA A 10. EVALUACIÓN CINÉTICA PARA ENCONTRAR EL TIEMPO ÓPTIMO DE REACCIÓN MIDIENDO LA CONVERSIÓN DE BIODIÉSEL.	120
TABLA A 11. OBSERVACIONES INTERPOLADAS PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS EN TRANSITORIO.	121

TABLA A 12. COMPARACIÓN DEL PORCENTAJE DE CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DEL BIODIÉSEL OBTENIDO DEL ANÁLISIS DE LAS SEÑALES FT-IR Y H-RMN, USANDO CONDICIONES DE OPERACIÓN OPTIMIZADAS DESPUÉS DE CINCO CICLOS.	126
TABLA A 13. ANÁLISIS DIMENSIONAL DEL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA PARA LAS 3 FASES.	132
TABLA A 14. CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LOS PASOS DE REACCIÓN CORRESPONDIENTES A CADA MECANISMO DE REACCIÓN, ER E INTER-METOXI.....	137

NOMENCLATURA

a_i	Área interfacial, m^2m^{-3}	RSS	Función objetivo (suma residual de cuadrados)
C_i^{iq}	Concentración de la especie i en la inter-región química, $mmol_i L_{iq}^{-1}$	SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope)
C_i^f	Concentración de la especie i en la fase fluida, $mmol_i L_f^{-1}$	θ_i	Fracción de sitios cubiertos por la especie i en la superficie catalítica
C_i^{dp}	Concentración de la especie i en la fase dispersa, $mmol_i L_{dp}^{-1}$	θ_*	Fracción de sitios activos disponibles en la superficie catalítica
C_i^{iq-}	Concentración de la especie de anión en inter-región química, $mmol_i- L_{iq}^{-1}$	XRD	Difracción de Rayos X (X-Ray Powder Diffraction)
EDX	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (Energy Dispersive X-Ray)	W_n	Factor de peso asignado a la n –ésima respuesta.
$F_{m,n}$	La n –ésima respuesta observada para la m -ésima observación	Subíndices y Superíndices	
$\hat{F}_{m,n}$	La n –ésima respuesta calculada para la m -ésima observación	A	Adsorción de metanol
$FTIR$	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)	$D1$	Desorción de ion metóxido y protón hidrógeno
$\overrightarrow{k_j^k} \text{ y } \overleftarrow{k_i}$	Constante cinética de velocidad del paso de reacción j hacia adelante y hacia atrás.	ER	Eley-Rideal
$k_{fs} * a_i$	Coefficiente de transferencia de masa de la fase fluida al solido por área interfacial, h^{-1}	IM	Inter-Metoxi
$k_{dpf} a_{dp}$	Coefficiente de transferencia de masa de la fase dispersa a la fase fluida por área de la moléculas que conforman la fase dispersa, h^{-1}	K	Mecanismo al que pertenece la velocidad global
Kp_i	Coefficiente termodinámico de partición de la especie i, $mmol_{TG}^{dp} mmol_{TG}^{-1f}$	dp	Fase dispersa (aceite de soya)
$M *$	Metanol adsorbido	f	Fase fluida (metanol)
$MT^- * H^+$	Especie intermediaria del anión metóxido y catión de hidrógeno adsorbido	i	Especie
n_{exp}	Número de experimentos	iq	Inter-región química (región cercana a la superficie catalítica) en la existen interacciones del tipo Van der Waals entre el reactante y la superficie catalítica
n_{resp}	Número de respuestas	k	Fase en la que ocurre la reacción
NMR	Resonancia magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance)	s	Sitio activo del solido que participó
N_T	Concentración total de sitios, $mmol g^{-1}$	1	Perteneiente a la reacción 1
r_j^k	Velocidad del paso de reacción j en la fase k en donde ocurre la reacción, $mmol g_{cat}^{-1} h^{-1}$	2	Perteneiente a la reacción 2
R_i^K	Velocidad de reacción global del componente i del mecanismo K, $mmol L_k^{-1} h^{-1}$	3	Perteneiente a la reacción 3
		Abreviaturas	
		ER	Eley-Rideal
		$LHHW$	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
		FFA	Ácidos grasos libres
		M	Metanol
		TG	Triglicérido
		DG	Diglicérido
		MG	Monoglicérido
		ME	Éster metílico
		G	Glicerol
		MTH^*	Especie intermediaria de metanol adsorbida
		$TGsM^*$	Triglicérido-alcohol adsorbido
		$DGsM^*$	Diglicérido-alcohol adsorbido

MGsM* Monoglicérido-alcohol adsorbido

Símbolos especiales

- * Sitio activo
- La dirección de la reacción es hacia los productos e irreversible.
- ← La dirección de la reacción es hacia los reactivos.
- ⇌ La reacción es reversible

Letras griegas

- ρ_s Densidad del catalizador, $g_{cat} L_R^{-1}$
- $\nu_{i,j}$ Coeficientes estequiométrico del componente i en el paso de reacción j

- β Vector de parámetros óptimo
- ε_k Fracción vacía en la fase k, $m_i^3 m_{Reactor}^{-3}$
- θ
- θ_i Fracción de sitios adsorbidos por la especie i
- $\rho_{i,j}$ Coeficiente de correlación binaria entre parámetros i y j
- σ_i Número de Horiuti

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental, el calentamiento global, el cambio climático y el crecimiento en la demanda de energía que proviene de los combustibles fósiles, han motivado en los últimos años a buscar alternativas sostenibles que garanticen un suministro de energía limpia [1]. De tal motivación surgen los biocombustibles, los cuales al ser producidos por fuentes naturales se consideran como energías renovables y pretenden satisfacer un porcentaje de la demanda total de energía [2].

En México, aproximadamente el 80% de la energía proviene de fuentes no renovables [3]. Por mencionar una de ellas, el combustible Diésel es mayormente utilizando en vehículos como camiones y autobuses de carga, aunque también tiene aplicaciones industriales [2]. Este combustible representa el 12% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero. Una versión alternativa con desempeño similar es el biodiésel [4,5]. Es posible producir biodiésel mediante la transesterificación catalítica de triglicéridos con alcohol de baja densidad, a partir de la mezcla de residuos de aceite con alcohol en presencia de un catalizador, heterogéneo u homogéneo, que acelera y dirige la reacción que sobre él ocurre [6]. El catalizador es el encargado de romper al alcohol en dos moléculas, que serán las responsables de atacar al aceite presente en la mezcla y producir el biocombustible.

La transesterificación como proceso para la producción de biodiésel presenta ventajas frente a los otros procesos como la pirólisis o la mezcla con hidrocarburos [7]. La transesterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que puede estar en la misma fase que alguno de los reactantes, catálisis homogénea, o en una fase diferente a la de los reactantes, catálisis heterogénea. Se tiene interés en la catálisis heterogénea pues utiliza materiales no corrosivos y favorables con el medio ambiente. Tener un catalizador sólido no representa un problema ambiental ni en su desecho ni en su separación de los productos de reacción, además es altamente selectivo, su actividad y estabilidad son prometedoras [8]. Por otro lado, el uso de un catalizador sólido impacta en el transporte de masa en la reacción. Su impacto se puede minimizar mediante el diseño apropiado del reactor y la identificación de las condiciones de operación bajo régimen de control cinético. Con respecto a los catalizadores sólidos, aquéllos de carácter básico permiten obtener mayores conversiones a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés) en comparación con los materiales de naturaleza ácida, que además por su método de síntesis resultan en un proceso costoso [8].

El grupo de investigación del Centro Mexicano para la Producción más limpia (CMP+L) del Instituto Politécnico Nacional sintetizó un catalizador de carácter básico, un óxido mixto de cinc y circonato de sodio ($\text{ZnO}\cdot\text{Na}_2\text{ZrO}_3$), además llevaron a cabo la reacción de transesterificación de triglicéridos vía catálisis heterogénea bajo condiciones de operación optimizadas que se obtuvieron gracias al diseño de experimentos tipo Box-Benhenk seguido de una metodología de superficie de respuesta, de la cual se obtuvieron conversiones a FAME, principal molécula del biodiésel, hasta del 90% en 15 minutos de reacción. En el estado estacionario, transcurrida 1 hora de reacción, se alcanza el 96% de conversión [9]. Por su actividad y estabilidad catalítica nace la inquietud de entender el mecanismo de reacción de este sistema, el cual pudiera realizarse a través del desarrollo de un modelo cinético intrínseco o extrínseco.

Tomando como base los resultados obtenidos por el grupo de investigación del CMP+L, en este trabajo de investigación se proponen dos posibles mecanismos de la reacción de transesterificación de triglicéridos para la obtención de ésteres metílicos utilizando como catalizador másico al $\text{ZnO}\cdot\text{Na}_2\text{ZrO}_3$. Tales hipótesis mecanísticas están basadas en evidencia experimental y fundamentos de cinética química, a partir de los cuales se derivaron modelos cinéticos basados en la ley de acción de masas cinéticas y la aproximación del campo. Las velocidades de reacción se acoplaron al modelo del reactor para determinar mediante un análisis de regresión los parámetros cinéticos, utilizando subrutinas programadas para la solución de sistemas de ecuaciones no lineales (DVODE) y algoritmos matemáticos como el Rosenbrock y Levenberg- Marquard para evaluar la capacidad de predicción del modelo.

Lo anterior permitiría en un futuro, diseñar una tecnología que permita escalar la reacción de transesterificación con la implementación de un catalizador con buena actividad catalítica hacia la producción de biodiésel, económico y que siga los principios del desarrollo sostenible. Además de optimizar el diseño del reactor, así como sus condiciones de operación.

La estructura de la tesis se divide en cinco capítulos, a continuación, se describe el contenido de cada uno.

El Capítulo 1 está conformado por las generalidades del proyecto de investigación, como lo son, el impacto y motivación social que tiene la producción de biocombustibles, el biodiésel, sus propiedades fisicoquímicas y sus similitudes con el diésel proveniente de los combustibles fósiles, así como sus procesos de producción, y los antecedentes catalíticos de la producción de biodiésel.

Dentro del Capítulo 2 puede encontrarse la recopilación de información bibliográfica acerca de los mecanismos de transesterificación que han sido propuestos para los diferentes materiales catalíticos de distinta naturaleza química, tanto en catálisis homogénea como en la heterogénea, así como sus principales ventajas y desventajas.

El Capítulo 3 presenta la justificación, hipótesis y objetivos del trabajo de investigación, así como la descripción del problema de investigación que existe hasta nuestro estado actual del conocimiento dentro de la bibliografía científica consultada para el mecanismo de reacción que explique el comportamiento que se observa sobre el catalizador másico a base de $\text{ZnO}\cdot\text{Na}_2\text{ZrO}_3$.

En el Capítulo 4 se puede encontrar la descripción de la metodología desarrollada para la elaboración de esta investigación, desde la selección de los experimentos de la base de datos ya existente [9], la propuesta del mecanismo de reacción con el planteamiento de su respectivo modelo cinético, el desarrollo de las expresiones de velocidad de reacción, la descripción y acoplamiento del modelo del reactor.

El Capítulo 5 presenta los resultados de los experimentos a partir de la metodología descrita en el Capítulo 4, y su discusión considerando los fundamentos de cinética química para la catálisis heterogénea. Además, se realiza un análisis de sensibilidad del modelo del reactor trifásico tanto a distintos parámetros que impactan en el transporte de masa interfacial como a condiciones de operación.

Dentro del Capítulo 6, se presentan las conclusiones, destacando lo que se ha logrado en este trabajo y se presentan recomendaciones para el trabajo futuro con la finalidad de ampliar el alcance de este trabajo.

Además de una sección de ANEXOS, dedicada para completar el contenido de los capítulos de esta tesis.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

1.1 IMPACTO SOCIAL

Con el estallamiento de la Revolución Industrial en 1800, los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas) se convirtieron en el principal recurso energético a nivel mundial, que ha permitido el desarrollo tecnológico, social, y económico. De la quema de los combustibles fósiles se produce dióxido de carbono, principal actor dentro de los gases de efecto invernadero (GEI) que impulsan al cambio climático global (10)(11). El incremento y acumulación de CO₂ en la atmósfera (ver Figura 1.1.1a) ha propiciado el aumento en un grado de la temperatura global tan solo en los últimos 60 años, Figura 1.1.1b, lo que tendría consecuencias irreparables en la vida del planeta como la conocemos hoy en día.

Ante el incremento en los precios del petróleo, resultado de la importante demanda de energía, así como de las emisiones de contaminantes y el alarmante aumento del calentamiento global debido principalmente a su combustión, se ha promovido un interés internacional hacia el desarrollo de combustibles alternativos. Los biocombustibles provenientes de fuentes de energía renovables surgen como una propuesta para cumplir con la necesidad de combustible para los distintos medios de transporte. Además, proporciona una opción importante de energía limpia para satisfacer la demanda creciente por parte de la industria y sus aplicaciones, mediante combustibles no tóxicos, considerados de ciclo cerrado de carbono, baratos y ecológicos. Se les denomina fuentes de energía verde, pues la forma y utilización de la energía tiene un bajo impacto negativo ambiental, económico y social, lo cual es un factor importante para el desarrollo sostenible [2].

El biodiésel es uno de los biocombustibles con mayor potencial pues su uso reduce las emisiones de contaminantes como el monóxido y dióxido de carbono, y partículas tóxicas liberadas a la atmósfera que son resultado de la quema de los combustibles fósiles, proporcionando beneficios para la salud humana. Además, se considera libre de suciedad por su bajo contenido de azufre y compuestos aromáticos. Un análisis al ciclo del carbono del biodiésel arroja que la emisión del dióxido de carbono (CO₂) es cero o neutro, porque los carbonos producidos durante la combustión de este mismo son los que fueron extraídos de la atmósfera por las plantas o cultivo del que se extrae el aceite [7]. Es importante considerar que, en el cálculo estricto de las emisiones de un biocombustible, se deben tener en cuenta las que se producen al cultivar esa planta y procesarla, hasta obtener el producto final.

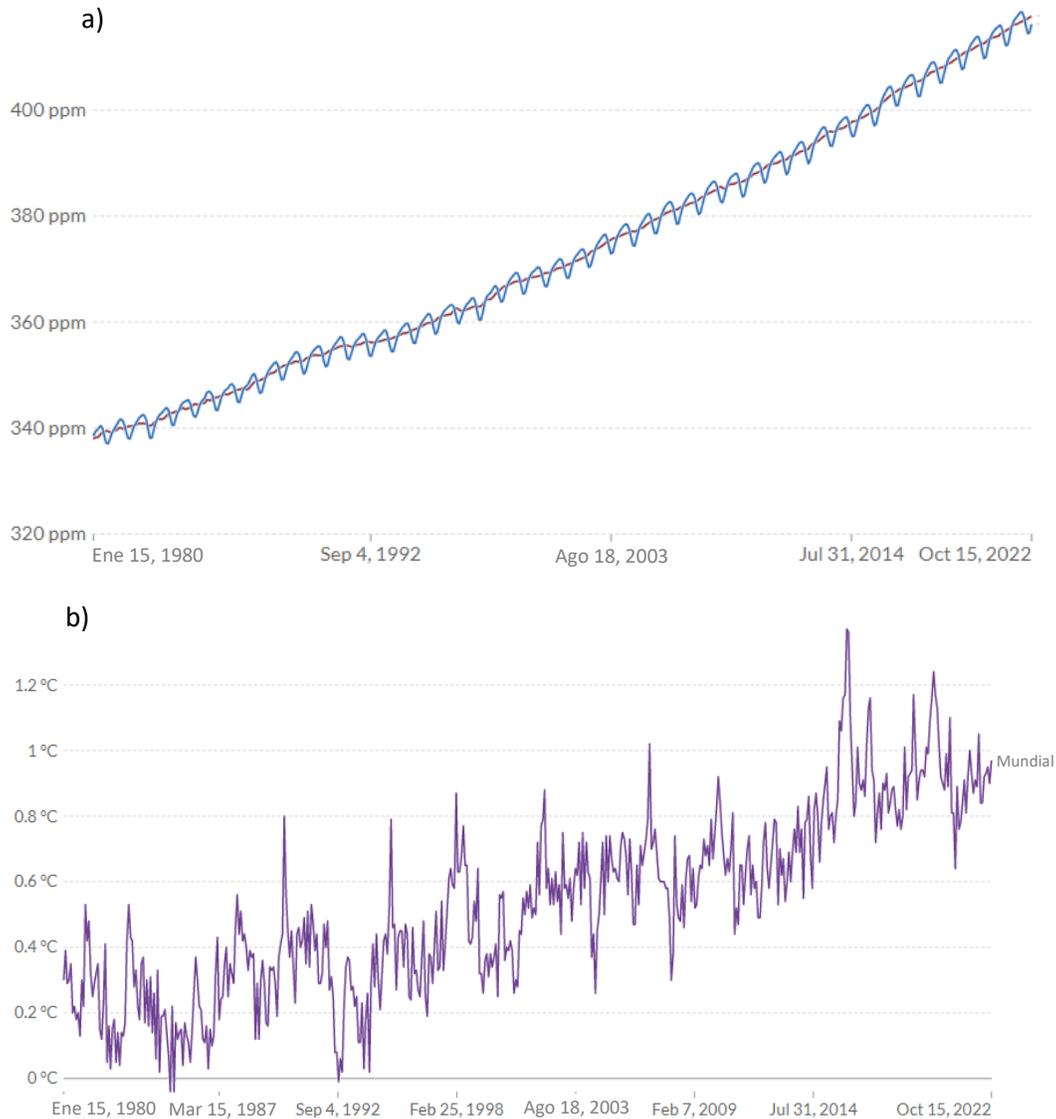


Figura 1.1.1. a) Concentración global de CO₂ en la atmosfera, línea roja representa el promedio mensual, mientras que la azul el promedio anual; b) Incremento de temperatura, efecto del calentamiento global [10].

Cuando se habla del cambio climático se hace referencia al dióxido de carbono (CO₂), debido a que es el gas de efecto invernadero más dominante producido de la quema de combustibles fósiles, la producción industrial y el cambio por uso de la tierra. Pero no es el único gas que impulsa el cambio climático global, esta también el metano, óxidos nitrosos y gases como los hidrofluorocarbonos (HFC's), perfluorocarbonos (PFC's), sulfur hexafluoruro (SF₆) y nitrógeno trifluoruro (NF₃) que contribuyen en gran medida al aumento en el calentamiento global. En la Figura 1.1.2 se muestran las emisiones de gases de efecto invernadero por cápita a nivel mundial.

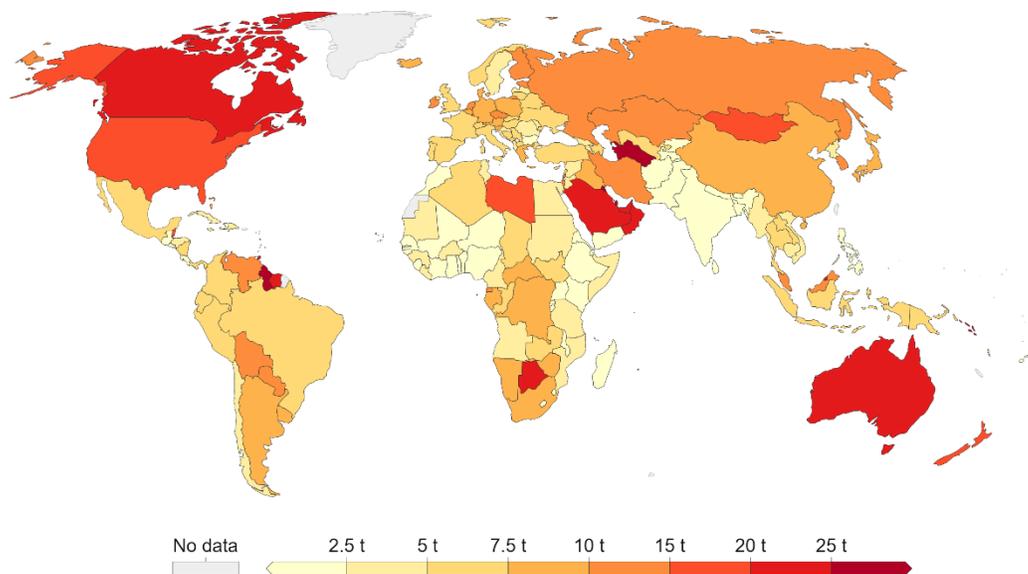


Figura 1.1.2. Emisiones de gases de efecto invernadero per cápita, 2019[11].

Según datos del 2019, México contribuyó con la emisión de 5.26 toneladas de gases de efecto invernadero per cápita, la mayoría proveniente de sectores para la producción de electricidad y calor, transportes, agricultura, manufactura y construcción. La emisión de 1.09 toneladas de metano provino principalmente de actividades agrícolas, fugas durante la producción de petróleo y gas. Y 0.11 toneladas per cápita de óxido nitroso fueron producidas por el uso de fertilizantes sintéticos y orgánicos destinados para actividades agrícolas[11]. Al 2021, en México consumimos 12,725 kWh por persona de combustibles fósiles, siendo el más consumido el petróleo, seguido por el gas y el carbón, consumiendo un total del 1568 TWh anual. Además, el 87.9% de la energía primaria y el 74.3% de la electricidad provino de los combustibles fósiles [12].

Para reducir las emisiones de CO₂ y la contaminación del aire local, el mundo necesita cambiar rápidamente hacia fuentes de energía bajas en carbono: tecnologías nucleares y renovables. Las energías renovables jugarán un papel clave en la descarbonización de nuestros sistemas energéticos en las próximas décadas. Los países que mayor desarrollo o avance en la transición hacia fuentes de energías renovables presentan son Noruega, Suecia, Canadá, Chile y Brasil [12].

El bioetanol y el biodiésel, biocombustible elaborado a partir de cultivos como el maíz, la caña de azúcar, el cáñamo y la mandioca, son ahora un combustible clave para el transporte en muchos países. Las regiones que lideran en el mundo por su producción son Norte América, Centro y Sudamérica y Asia con un porcentaje de producción del 38.05%, 25.15% y el 19.35% respectivamente [12].

En México, hasta el 2021 la principal fuente de energía renovable provenía de la energía hidráulica 47%, seguida de la energía eólica 28%, solar 16% y la proveniente de otras fuentes renovables 9%. Sin embargo, la energía en nuestro país sigue siendo mayormente producida por derivados de los combustibles fósiles, gas y combustóleo, como se observa en la Figura 1.1.3.

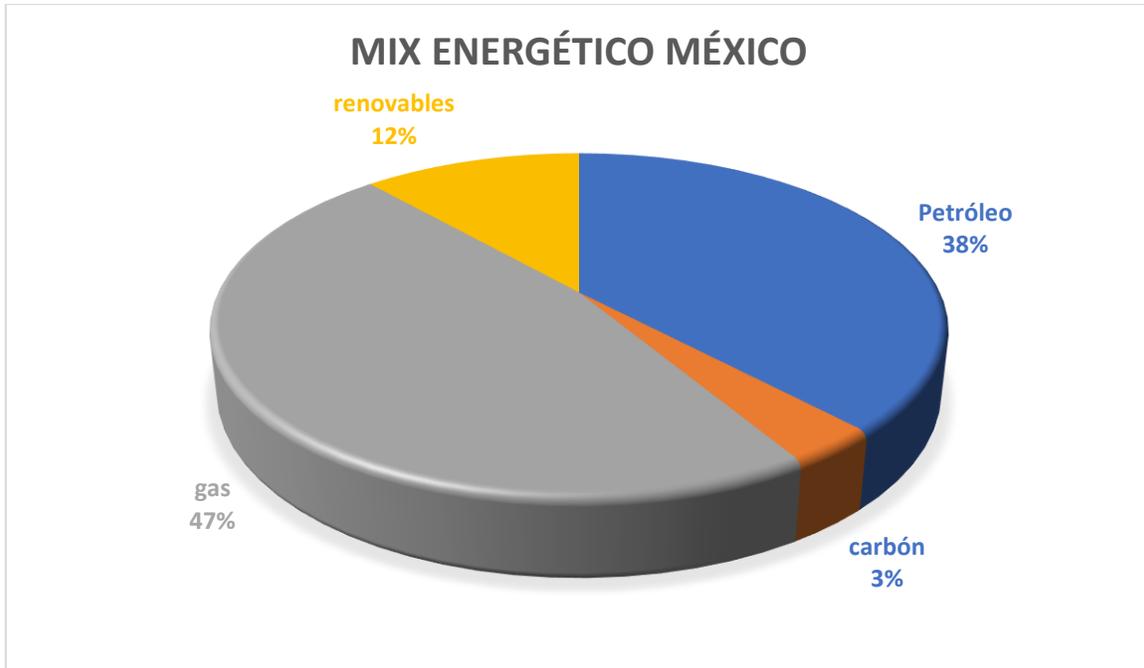


Figura 1.1.3. Combinación de fuentes de energías primarias en México[12].

México y el mundo siguen la misma tendencia en cuanto a la demanda de productos derivados del petróleo en el año 2020, de mayor a menor, la gasolina y nafta, el diésel, el etano, el queroseno y combustóleo, respectivamente. Aunque en México el porcentaje de la demanda de gasolinas es mayor (ver Figura 1.1.4).

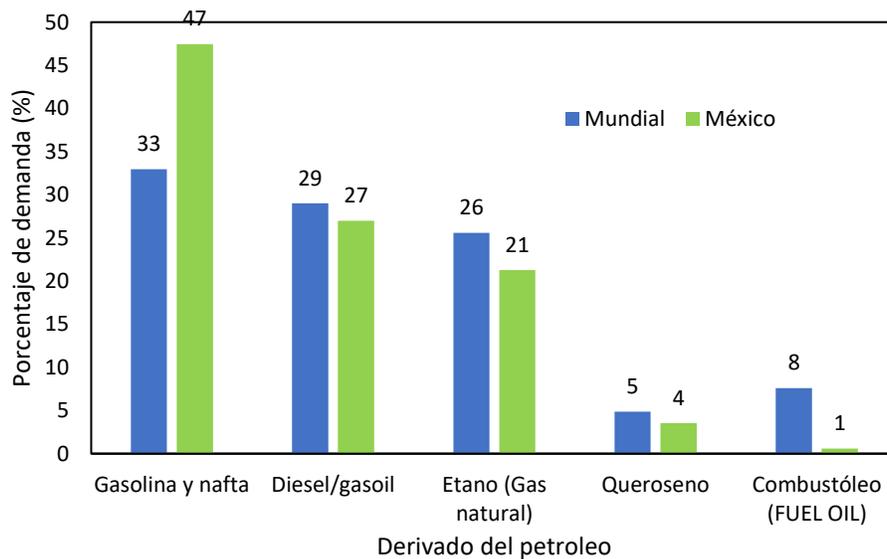


Figura 1.1.4. Porcentaje de la demanda mundial y nacional de determinados productos petrolíferos en el 2020 (millones de barriles de petróleo equivalentes).

Según los datos mostrados en la comparativa anterior, la demanda de Diésel en México asciende a 27% del total de los combustibles provenientes del petróleo, y su quema representa el 12% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero, por lo que la oportunidad de implementación y producción de un biocombustible que posea características y rendimientos similares al Diésel es enorme, beneficiosa y viable [11] [3].

1.2 BIODIÉSEL

El biodiésel, alternativa al combustible diésel, elaborado de material biológico renovable como aceites vegetales y grasas animales. Es ecológico y no tóxico, pues tiene bajos perfiles de emisiones contaminantes y eso es beneficioso ambientalmente. Rudolf Diesel, inventó el motor de combustión interna capaz de funcionar utilizando aceites vegetales a altas presiones que permitan encender el carburante. La máquina Diésel puede funcionar utilizando aceite vegetal puro, aunque debido a su alta viscosidad se presentan problemas como fallo en el arranque, depósitos de carbono, desgaste en el motor y polimerización con los aceites lubricantes. Para solucionar tales problemas es necesario modificar químicamente al aceite vegetal mediante la transesterificación de sus triglicéridos a moléculas más pequeñas de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga.

Los aceites y las grasas son básicamente una mezcla de lípidos: triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ácidos grasos libres y, en ocasiones, fosfolípidos. Debido a la variedad de aceites vegetales, el criterio de selección dependerá de: el costo de materia prima (obtención), calidad del aceite (potencialidad) y vida útil (comestible, no comestible, reciclados o de desecho). En la Tabla 1.2.1 se muestran los principales aceites vegetales que se han utilizado para la producción de biodiésel. Se evita el uso de aceites comestibles para la producción de biodiésel por la creciente demanda en alimentos debido al crecimiento de la población, así como de los suelos para su cultivo, por lo que se prefiere el uso de aceites no comestibles.

Tabla 1.2.1. Selección de materias primas adecuadas para la producción de biodiésel [2].

Semillas oleaginosas	Cultivos oleaginosos	Grasas animales y aceites usados
Haba de soya	Camelina	Sebo
De algodón	Cáñamo	Manteca de cerdo
De girasol	Aceituna	Grasas de ave de corral
Maní	Jatropha	Grasas extraídas
Colza	Maíz	Aceite usado
Sésamo		
Aceite de palma		
Coco		
Linaza		
Aceite de ricino (castor o higuera)		

En el caso de los aceites que provienen de las grasas animales como el sebo, la manteca de cerdo y la grasa amarilla se necesita un procesamiento adicional al de la transesterificación debido a que

tienen mayor contenido de ácidos grasos libres (FFA's). La mayor concentración de FFA's provoca el aumento en la viscosidad de la mezcla de reacción y la formación de jabones y geles. Es más fácil producir biodiésel si se comienza partiendo de aceites vegetales limpios [13]. El biodiésel derivado del aceite de colza es el biodiésel con mayor producción en Europa, mientras que el biodiésel de aceite de soja es dominante en los Estados Unidos [14].

1.2.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL BIODIÉSEL.

El biodiésel presenta similitudes fisicoquímicas con el petrodiesel, comúnmente denominado diésel, como su estructura química y propiedades de desempeño similar, en la Tabla 1.2.2 se muestra una comparación entre las propiedades de estos combustibles que evidencia que el biodiésel puede ser utilizado como sustitución al petrodiesel. Además, el biodiésel presenta ausencia de agua, presión de vapor y contenido de carbono similar al diésel dependiendo de la fuente de triglicéridos. Sus ventajas son que presenta baja o nula emisión de compuestos de azufre, y que posee un ciclo cerrado de carbono. Además de que es compatible con motores Diésel.

Tabla 1.2.2. Comparación de propiedades fisicoquímicas del Diésel y Biodiésel.

Combustible	Diésel	Biodiésel
Especificaciones estándar	ASTM D975-19b[5]	ASTM D6751-19[4]
Composición	C10-C21 hidrocarbonos	C12-C22 FAME
Composición de ésteres metílicos (%w/w)	-	95.5-99%
Capacidad calorífica (MJ/kg)	30.4-58.5	27.9-72.1
Viscosidad cinemática (mm ² /s a 40°C)	1.3-4.1	1.9-6.0
Gravedad específica (kg/L a 15.5°C)	0.85	0.88
Agua (ppm w/w)	161	0.05%<
Carbono (%w/w)	87	77
Hidrógeno (%w/w)	13	12
Oxígeno (%w/w)	0	11
Azufre (%w/w)	0.05<	0
Punto de ebullición (°C)	188-343	182-338
Punto de inflamabilidad (°C)	60-80	100-170
Índice de cetano	40-55	48-60
Temperatura de autoignición (°C)	-	-
Relación de combustión aire-combustible	15	13.8

Los estándares de especificación (ASTM) dictan los requerimientos que se deben cumplir para cada uno de los combustibles (petro y bio), son válidas en los Estados Unidos de América, para otras regiones y países se tienen otras especificaciones y estándares, aunque no existe mucha variación entre ellos [15].

1.3 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL

El uso directo de los aceites y grasas animales en motores de encendido por compresión ocasiona diversos problemas en su aplicación y uso, debido a que son altamente viscosos y poseen poca volatilidad dando lugar a depósitos de carbono. Por lo tanto, para su correcto uso y aprovechamiento existen varios procesos para su producción que resuelven estos problemas bajo ciertos tratamientos y condiciones para utilizarlos como combustible o en mezclas de biocombustibles diluidos con hidrocarburos. Los procesos de producción utilizados son: pirólisis, emulsificación con alcoholes, esterificación y transesterificación [7].

La pirólisis es un proceso de termo craqueo en ausencia de oxígeno que se define como la escisión de moléculas más pequeñas por medio de energía térmica, este proceso es mayormente selectivo hacia la producción de biogasolina. Mientras que la emulsificación con alcoholes reduce la alta viscosidad que tienen los aceites vegetales, pero presenta problemas en el rendimiento del motor y en los inyectores debido a la formación de depósitos de carbón, además, el uso de alcoholes puede causar corrosión al motor. La esterificación es el proceso que se utiliza para producir biodiésel a partir de aceite, fuente de triglicéridos, que contiene gran cantidad de ácidos grasos libres (FFA, por sus siglas en inglés fatty free acid) y que tienden a ser económicos [16]. Los catalizadores que son normalmente utilizados en la esterificación son de naturaleza ácida, comúnmente se utiliza ácido sulfúrico como catalizador homogéneo [17].

El proceso más utilizado para la producción de biodiésel es la transesterificación. Proceso en el que se hace reaccionar a los triglicéridos provenientes de los aceites vegetales con algún alcohol de baja densidad que puede ser metanol o etanol [18]. El alcohol que más se usa es el metanol debido a que es relativamente económico y por sus propiedades moleculares. Los métodos de transesterificación de triglicéridos con alcohol pueden ser catalíticos (homogéneos, heterogéneos y enzimáticos) o no catalíticos, estos últimos se tienen que llevar a cabo en condiciones supercríticas, condiciones de operación de presión y temperatura muy elevadas, que resulta en un proceso costoso. En la transesterificación convencional, es decir por catálisis homogénea, de grasas animales y aceites vegetales para la producción de biodiésel, la presencia de ácidos grasos libres y agua producen efectos negativos ya que ambos provocan la formación de jabón y se reduce la efectividad del catalizador lo cual resulta en una baja conversión. Además de que elevan los costos de producción porque se necesita incluir procesos de separación debido a la formación de espumas y sales [14].

En la Tabla 1.3.1 se encuentran las principales ventajas y desventajas de los procesos que existen y se han estudiado para la producción de biodiésel.

Tabla 1.3.1. Ventajas y desventajas de los procesos para la producción de biodiésel.

Proceso	Ventajas	Desventajas
Pirólisis (Termo craqueo)	División de las moléculas por medio de energía térmica.	Selectivo hacia la producción de bio-gasolina

Dilución con hidrocarburos (mezcla)	Reduce la viscosidad. No hay formación de depósitos en el sistema de inyección y disminuye el arranque en frío.	Bajo rendimiento en el motor
Emulsificación (alcoholes)	Proceso sencillo. El alcohol funciona como solvente y como refrigerante de las agujas de inyector.	Genera problemas en el rendimiento del motor y en los inyectores debido al depósito de carbón. El uso de alcohol puede causar corrosión al motor.
Transesterificación	Reduce la viscosidad, altos rendimientos.	Aumento en los costos de producción (catálisis homogénea).

1.4 TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación, es uno de los procesos para la producción de biodiésel que se ha venido investigando desde finales del siglo XIX, resulta ser una propuesta prometedora para la producción de biodiésel, ya que resuelve la problemática de la viscosidad, aumenta el rendimiento en comparación con las mezclas y evita la corrosión en los motores de combustión interna. La transesterificación es una reacción química en la que se hace reaccionar algún tipo de alcohol de baja densidad con aceite vegetal puro en presencia de un catalizador para producir ésteres de ácidos grasos y glicerol. Este proceso cambia las propiedades del aceite vegetal en un combustible similar al diésel [7]. En la Figura 1.4.1 se encuentra un esquema del proceso generalizado para la producción de biodiésel mediante la transesterificación catalítica.

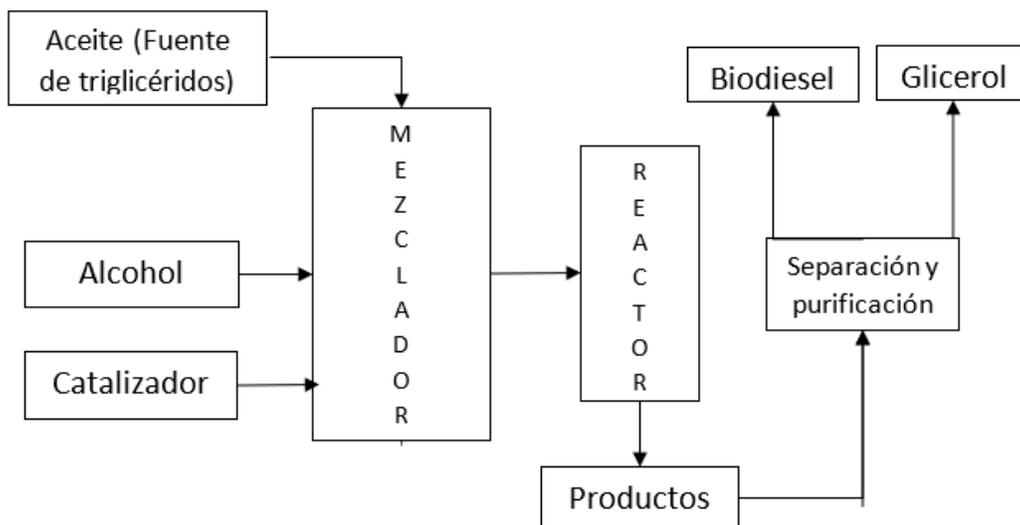


Figura 1.4.1. Proceso de producción de biodiésel por transesterificación catalítica [7].

La transesterificación de aceites vegetales y grasas animales es una reacción en equilibrio que consta de tres reacciones globales consecutivas y reversibles, el equilibrio de las reacciones se encuentra hacia la producción de ésteres de ácidos grasos y glicerol [6]. El triglicérido se convierte gradualmente en diglicérido (DG), monoglicérido (MG) y finalmente glicerol (G) liberando un éster metílico (ME) en cada paso de reacción, como puede observarse en el esquema que se presenta en la Figura 1.4.2. Las tres reacciones ocurren independientemente del aceite vegetal del cual provenga el triglicérido [19]. En caso de no verse completada la reacción los productos de reacción son una mezcla de ésteres, alcohol, tri, di y monoglicéridos, glicerol y sales [6].

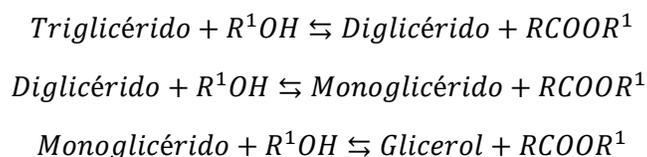


Figura 1.4.2. Reacciones que ocurren durante la transesterificación de triglicéridos con alcohol [19].

Las reacciones son reversibles y se manipula la concentración de alcohol para cambiar el equilibrio hacia la formación de ésteres de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Desde una perspectiva macroscópica siguiendo una ley de potencia, en presencia de exceso de alcohol, la reacción global es de pseudo primer orden mientras que la reacción inversa es de segundo orden [20].

1.5 ANTECEDENTES DE LA CATÁLISIS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

Un catalizador es el encargado de acelerar la velocidad de la reacción de manera selectiva al producto de interés. Además, es selectivo a la formación de los productos de interés. Lo hace formando interacciones electrónicas con las moléculas reactivas para formar un producto, que se desprende del catalizador y en la idealidad deja inalterado al catalizador de modo que esté disponible para la siguiente reacción, o evento cíclico [21]. Para entender como el catalizador acelera la velocidad de reacción en términos energéticos se tiene que poner atención al diagrama de energía potencial (ver Figura 1.5.1).

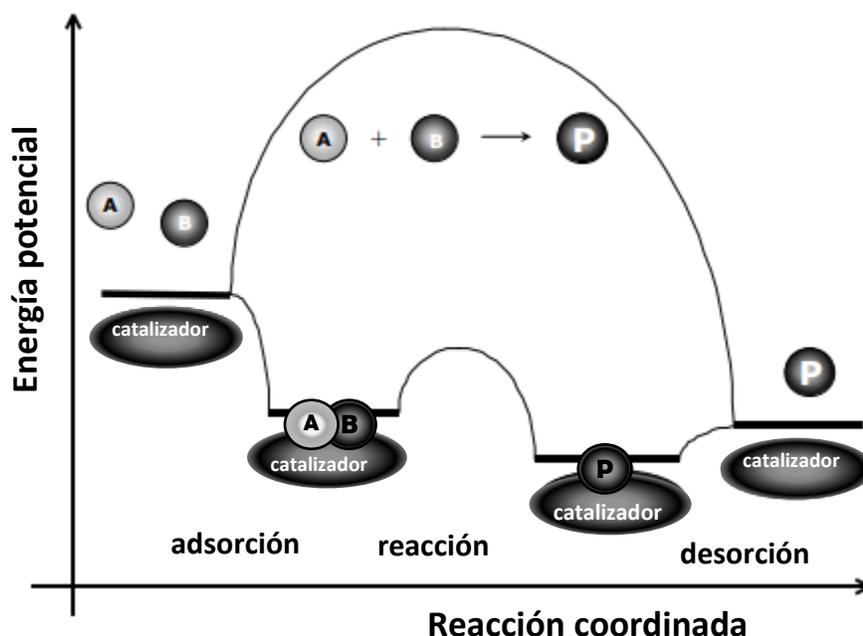


Figura 1.5.1. Diagrama comparativo de energía potencial de una reacción catalítica heterogénea (ruta inferior) y una reacción sin catalizador (ruta superior) [21].

Durante la adsorción de las moléculas reactivas al catalizador la energía libre disminuye. Posteriormente cuando ocurre la reacción entre las moléculas adsorbidas a la superficie se asocia con un incremento en la energía de activación, pero mucho más baja que la energía potencial asociada con una reacción no catalítica. Finalmente, la desorción del producto del catalizador es un proceso endotérmico, que se refleja en un incremento de la energía potencial que permite alcanzar la misma energía potencial al final de una reacción no catalítica [21].

Así pues, el uso de un catalizador ofrece una ruta alternativa para la reacción, que es más compleja, pero energéticamente más favorable. La energía de activación de la reacción catalítica es significativamente menor que la de la reacción no catalizada; por lo tanto, la velocidad de la reacción catalítica es mayor. Dado que el cambio total de energía libre para la reacción catalítica es igual al de la reacción no catalizada, el catalizador no afecta la conversión al equilibrio para la reacción global. Por lo tanto, si una reacción es termodinámicamente desfavorable, un catalizador no puede cambiar esta situación. De esta forma un catalizador cambia el comportamiento cinético de la reacción, pero no la termodinámica [21]. La interacción entre el catalizador y las especies que reaccionan es muy importante pues de eso dependerá que la combinación sea exitosa o no, tal como lo enuncia el Principio de Sabatier, la interacción entre ambos no debe ser ni tan débil, ni tan fuerte, debe ser suficiente para favorecer la actividad y selectividad hacia el producto de interés.

Se puede producir continuamente biodiésel en ausencia de catalizador, pero la transesterificación debe tener lugar en condiciones supercríticas que resultan en elevados costos de operación debido a las altas presiones y temperaturas que se requieren. Por tal motivo, actualmente se prefiere llevar a cabo las reacciones de transesterificación por una ruta catalítica.

1.6 CLASIFICACIÓN DE LA CATÁLISIS: ACIDA, BÁSICA, HOMOGÉNEA, BIOLÓGICA Y HETEROGÉNEA.

La catálisis para la transesterificación de triglicéridos puede clasificarse dentro de las categorías básica o ácida dependiendo de la naturaleza del catalizador. Y también puede clasificarse dependiendo de la fase en la que se encuentre el catalizador. Dentro de la catálisis existen tres subdisciplinas: homogénea, heterogénea y la biológica.

La catálisis homogénea es aquella en la que el catalizador permanece en la misma fase que alguno de los reactivos. Es decir, reacciona con alguno de los reactivos para formar un intermediario inestable. Éste a su vez se combina con más reactivo dando lugar a la formación de los productos, al mismo tiempo que se regenera el catalizador.

La catálisis heterogénea ocurre cuando el catalizador está en una fase diferente a la de los reactivos. En este tipo de catálisis, comúnmente los catalizadores son sólidos de tal forma que las reacciones ocurren en su superficie donde su actividad catalítica puede verse afectada por su área superficial [21]. El sólido puede estar compuesto por la fase activa y por un material sobre el cual se soporta la fase activa. Dicha fase activa suele estar en partículas de tamaño nanométrico, son inestables y propensas a sinterización en el rango de temperaturas en el que se llevan a cabo las reacciones catalíticas. El soporte se utiliza para reducir la desactivación y para economizar la síntesis del catalizador en cuestión. [21]. Los catalizadores heterogéneos utilizados en la industria son estabilizados con la utilización de promotores estructurales o introduciendo las pequeñas partículas metálicas (fase activa) dentro de los poros de un soporte. Pueden utilizarse cualquier material que sea térmicamente estable, y en ocasiones inerte. Los soportes mayormente utilizados son la alúmina, sílice y carbón. Mientras que la magnesia, titania, circonio, óxido de cinc, carburo de silicio y zeolitas son utilizadas para aplicaciones particulares [21]. La mayoría de los estudios de nuevos materiales catalíticos y de caracterización de estos suelen quedarse hasta encontrar la fase activa idónea para la reacción en estudio. También son conocidos como catalizadores másicos.

Las enzimas son los catalizadores que provienen de la naturaleza, es decir que se encuentran en distintos tipos de microorganismos, aunque recientemente se han desarrollado enzimas artificiales [22]. La transesterificación puede ser catalizada por enzimas, la más utilizada es la lipasa proveniente de diferentes organismos [18]. La desventaja de la transesterificación catalizada por lipasas es que es muy costoso [23]. Además, las reacciones enzimáticas son muy específicas y debido a que el alcohol actúa como inhibidor a la enzima es necesaria aplicar estrategias específicas para alimentar el alcohol al reactor. Por tal motivo, la velocidad de reacción suele ser muy lenta, que puede llegar a requerir de cuatro hasta cuarenta hora o más [24].

Los catalizadores básicos utilizados en la reacción de transesterificación presentan altas conversiones cuando se utilizan aceites vegetales de alta pureza, es decir, que no contengan cantidades significativas de ácidos grasos libres (FFA, por sus siglas en inglés). Pues la presencia de FFA, provoca la formación de jabones por naturaleza básica de los catalizadores. Además de dificultar la separación de los productos de reacción (biodiésel y glicerol), añadiendo que se requieran realizar lavados utilizando grandes cantidades de agua. Los materiales utilizados dentro de los catalizadores básicos son metales alcóxidos, hidróxidos y carbonatos de sodio y potasio. El

hidróxido de sodio o de potasio, metóxido de sodio o de potasio, suelen ser los más utilizados industrialmente por ser lo más económicos, aunque menos activos comparados con los alcóxidos metálicos [18].

Dentro de los catalizadores ácidos preferidos se encuentran el ácido sulfúrico, clorhídrico y ácidos sulfúricos orgánicos. La transesterificación catalizada que utiliza materiales ácidos suele desarrollarse con altas relaciones molares alcohol: aceite para que pueda ser posible obtener buenos rendimientos en los productos a tiempos óptimos de reacción, altas concentraciones respecto a la carga del catalizador y condiciones de operación de temperatura y presión de bajas a moderadas. Aunque los catalizadores ácidos son insensibles a la presencia de FFA de los aceites. Se prefiere no utilizar catalizadores ácidos porque se observan velocidades de reacción más lentas [25].

En la Tabla 1.6.1 se presentan las ventajas y desventajas que se han encontrado para cada tipo de catálisis, dependiendo también del tipo de naturaleza que tenga el catalizador que se esté utilizando.

Tabla 1.6.1. Comparación entre la catálisis homogénea, heterogénea y enzimática para la producción de biodiésel [8] [26].

Tipo	Ventajas		Desventajas	
Homogénea	-Condiciones de operación normales (40-70°C y presión atmosférica).		-Problemas en la separación y generación de desperdicios después de la reacción. -Saponificación y formación de emulsiones. -No es posible reutilizar el catalizador. -Su uso se limita a reactores tipo por lotes. -Consumo de agua para el lavado de biodiésel para eliminar restos de catalizador, jabón, sales, metanol y glicerol.	
	Ácidos	Básicos	Ácidos	Básicos
	-Puede ser usada para la esterificación y la transesterificación simultáneamente. -Se prefiere su uso en aceite de baja pureza pues son insensibles a FFA y al agua.	-Los catalizadores básicos proporcionan una velocidad de reacción favorable: mayor actividad y mayor rendimiento en menor tiempo. -La reacción ocurre 4000 veces más rápida que con un catalizador ácido	-Altos costos de producción. -Corrosivos -Velocidades de reacción lentas. -Elevadas relaciones molares entre el alcohol y el aceite, altas temperaturas, ácido concentrado y mayor número de residuos por la reacción de neutralización.	-Son sensibles a la presencia de FFA (ácidos grasos libres) y agua.
Heterogénea	-No corrosivos. -Amigables con el medio ambiente. -Pocos problemas para su desecho. -Productos fácilmente separables. -Alta selectividad. -Ciclo de vida del catalizador más largo. -Económicos. -Pueden ser usados en reactores continuos de lecho fijo. -Los catalizadores ácidos heterogéneos pueden hacer esterificación y transesterificación simultáneamente y son insensibles a FFA y al agua.		-Limitación de transferencia de masa debido a la presencia de tres fases, por lo que se requiere mezclado. -Se requiere una alta proporción de alcohol a aceite, alta temperatura y presión.	
			Ácidos	Básicos
			- Baja concentración de sitio ácido, baja microporosidad y alto costo en	- Requiere bajo contenido de FFA y condiciones

		comparación con tipos básicos.	anhídridas (pretratamiento).
Enzimática	<ul style="list-style-type: none"> - Selectivos. - Los FFA son convertidos en biodiésel. - Temperaturas de reacción bajas. - Insensibles al agua. - Productos fácilmente separables. - Amigables con el medioambiente. - Mejores rendimientos comparados con los catalizadores básicos. - Pueden ser implementados de forma homogénea o heterogénea. 	<ul style="list-style-type: none"> - Costoso. - Las enzimas se inhiben en presencia de metanol y se requieren de otros solventes para ser usado como medio. - Tiempos de reacción muy largos. 	

La formación de un complejo en la superficie es una característica esencial de las reacciones catalizadas por sólidos, de tal forma que en el mecanismo de reacción y en la ecuación cinética se debe tener en cuenta esto. Además, los fenómenos de transporte pueden influir en la velocidad de reacción: transferencia de momento, calor y masa en la interfase entre el fluido y el sólido, la transferencia de calor y masa dentro del sólido poroso, y la transferencia de momento, calor y masa en el seno de la fase fluida, de tal modo que las concentraciones y temperatura en el sitio activo de la reacción pueden no corresponder a las que se fijaron en el reactor o a las del seno del fluido alrededor de la partícula de catalizador y en su interior a través de los poros [27]. Generalmente la reacción catalizada de transesterificación presenta una velocidad baja al principio, luego se acelera y al final vuelve a reducir su velocidad, aunque este comportamiento difiere en los catalizadores novedosos. En los estudios que se tienen actualmente, se identifica el impacto de la transferencia de masa en la velocidad de reacción al inicio y al final del proceso catalítico [6].

En la Figura 1.6.1 se muestran los siete mecanismos de transporte y de reacción normalmente involucrados en una reacción catalítica. Desde el transporte de las moléculas reactivas desde el seno del fluido hacia el catalizador, reacción en los sitios activos de su superficie para producir los compuestos de interés, hasta el transporte de los productos del catalizador a la corriente en el seno del fluido [27].

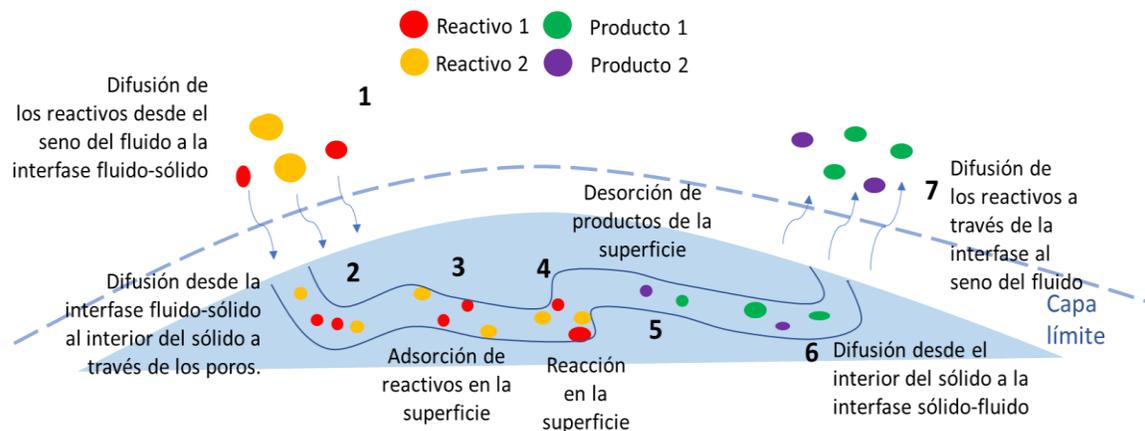


Figura 1.6.1. Mecanismos de transporte y de reacción en una partícula catalítica durante la catálisis heterogénea (Elaboración propia).

Los siete mecanismos de transporte y reacción al nivel de una partícula catalítica son:

1. Transporte de los reactantes desde seno del fluido a la interfase fluido-sólido (región inmediata a la partícula catalítica o capa límite).
2. Transporte difusivo de los reactantes al interior de la partícula (si fuera porosa), o transporte difusivo de los reactantes a través de la superficie del catalizador.
3. Adsorción de los reactantes en los sitios activos de la superficie catalítica.
4. Reacción química.
5. Desorción de los productos.
6. Transporte difusivo de los productos desde el interior de la partícula catalítica o desde la superficie a la interfase sólido-fluido al exterior de la partícula.
7. Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido al seno del fluido.

En la Figura 1.6.1, los mecanismos 1, 3, 4, 5 y 7 también pueden considerarse como procesos consecutivos en el caso de que se tengan partículas catalíticas no porosas o poco porosas o con diámetro de poro menor al de las moléculas reacciones, de tal forma que no se consideran los pasos de transporte al interior de la partícula (mecanismo 2 y 6) [27].

1.7 VARIABLES QUE AFECTAN LA REACCIÓN

Los principales factores que afectan la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos durante la reacción de transesterificación catalítica (homogénea, heterogénea y enzimática) son la presencia de ácidos grasos libres y agua, la relación molar metanol-aceite, la carga del catalizador, la velocidad de agitación y el efecto de la temperatura [6]. Existen en la literatura diversidad de publicaciones en las que se estudió el efecto de cada una de estas variables para analizar cuáles son las mejores condiciones para cada catalizador en estudio.

1.7.1 EFECTO DE LA HUMEDAD Y ÁCIDOS GRASOS LIBRES.

Se encontró que la presencia de agua produce saponificación que consume al catalizador y reduce su eficiencia. La saponificación provoca el incremento de la viscosidad, formando geles que dificultan la separación de glicerol. Se encontró que para la transesterificación catalítica de naturaleza básica se requería que el glicérido tuviera valores de acidez menores a 1 y que catalizadores fueran anhídridos, pues en presencia de altos niveles de ácidos grasos en el glicérido (tri, di y mono) se requerían mayores cantidades de catalizador básico (NaOH) para neutralizarlos [28].

Es importante que los aceites tengan la menor cantidad de agua posible y que el contenido de ácidos grasos libres sea menor al 0.5% [29]. Se encontró que el contenido de agua en el aceite de grasa animal debería ser menor al 0.06% [6], identificando que el contenido de agua en el aceite es una variable crítica en comparación con la presencia de ácidos grasos libres.

1.7.2 EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR

Una de las variables que afectan la conversión de ésteres es la relación molar de alcohol: aceite. La transesterificación requiere de una relación estequiométrica de tres moles de alcohol por una mol de triglicérido, para producir tres moles de ésteres de ácidos grasos y una molécula de glicerol. Pero la relación molar está asociada con el tipo de catalizador utilizado. Cuando se utilizan catalizadores ácidos se necesitan relaciones molares de 30:1, mientras que para los catalizadores básicos se requieren relaciones molares 6:1 para obtener los mismos rendimientos al mismo tiempo de reacción dado [6]. Se ha encontrado que se obtienen conversiones altas de ésteres si se utilizan relaciones molares de 6:1 para los diferentes tipos de aceites con los que experimentaron [6,13,29–31].

1.7.3 EFECTO Y CANTIDAD MÁSCICA DEL CATALIZADOR

Los catalizadores pueden ser básicos, ácidos y enzimas. La transesterificación es mucho más rápida cuando se lleva a cabo vía catalizadores básicos. Aunque si el aceite contiene alto contenido de ácidos grasos y agua, es mejor utilizar catalizadores ácidos, ya que si se utilizan catalizadores básicos durante la transesterificación de aceite que contiene alto contenido de ácidos grasos libres (FFA) se requerirá mayor cantidad másica del catalizador para neutralizarlos. Dependiendo de cuál sea la naturaleza y contenido del aceite, será el tipo del catalizador que se prefiere.

1.7.4 EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN

El porcentaje de conversión de triglicéridos a ésteres metílicos incrementa con el tiempo de reacción. La transesterificación de aceite de cacahuete, girasol y soya bajo condiciones de operación de 6:1 con una relación molar metanol-aceite, 0.5% carga de metóxido de sodio y 60°C alcanza conversiones del 80% al minuto de reacción, alcanzando conversiones del 98% transcurrida una hora

de reacción [13]. Otro estudio encontró que, durante los primeros minutos de la reacción, ésta ocurre lentamente debido a cuestiones de mezclado y resistencias a la transferencia de masa relacionadas con la dispersión del alcohol en el aceite, para posteriormente acelerarse la velocidad de reacción; se alcanzaron máximos de conversión a los 15 minutos. Además, se encontró que al principio de la reacción los diglicéridos y monoglicéridos incrementan su concentración y luego decrece y que la concentración de monoglicéridos es mayor que los diglicéridos al final de la reacción[32].

1.7.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

La temperatura de la reacción de transesterificación es diferente, según el tipo de aceite que sea utilizado. Normalmente se fijan temperaturas cercanas al punto de ebullición del alcohol. La transesterificación de aceite de soya refinado con metanol en relación molar 6:1 y 1% de NaOH demostró que después de 6 minutos se obtienen conversiones del 94%, 87% y 64% a 60°C, 45°C y 32°C, respectivamente [13]. Demostrando con esto que la temperatura influye en las velocidades de reacción y el rendimiento de ésteres.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 MECANISMO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

En la Sección 1.4 del Capítulo 1, se introdujo al concepto de transesterificación, ahora en esta sección se presentan los mecanismos de la reacción de transesterificación catalítica ácida y básica que se han reportado en la literatura [20], [33], [34]-[35]. También se identificó que la catálisis básica es considerablemente más rápida que la catálisis ácida para la transesterificación de ésteres [13].

Dependiendo de la naturaleza ácida o básica del catalizador, difiere el mecanismo de reacción, pues en la:

- Catálisis ácida, el grupo carbonilo en los triglicéridos se protona por el catalizador ácido y el alcohol ataca el carbono protonado. [8].
- Catálisis básica, se crea un alcóxido nucleofílico a partir de alcohol para atacar la parte electrofílica del grupo carbonilo de los triglicéridos [8].

2.1.1 MECANISMO DE REACCIÓN CON CATALIZADORES ÁCIDOS

La transesterificación puede ser catalizada por ácidos de Brønsted, preferiblemente por sulfónicos y ácidos sulfúricos, que dan rendimientos altos a ésteres de alquilo, no obstante, estas reacciones son lentas, y las condiciones de operación deben ser temperaturas mayores a 100° C con tiempos de reacción de más de 3 h para llegar a conversiones totales, de tal forma que si la reacción se lleva a cabo a menores temperaturas y a la misma relación de metanol-aceite, el tiempo de operación sería mayor para tener conversiones totales.

El mecanismo de transesterificación de un aceite vegetal hacia un monoglicérido catalizado por ácido se muestra en la Figura 2.1.1. Sin embargo, puede extenderse a diglicéridos y triglicéridos. La protonación del grupo carbonilo del triglicérido por parte del catalizador conduce al carbocatión, que después del ataque nucleofílico del alcohol produce un intermedio tetraédrico. Después se produce el glicerol y se forma un nuevo éster y se regenera el catalizador [20].

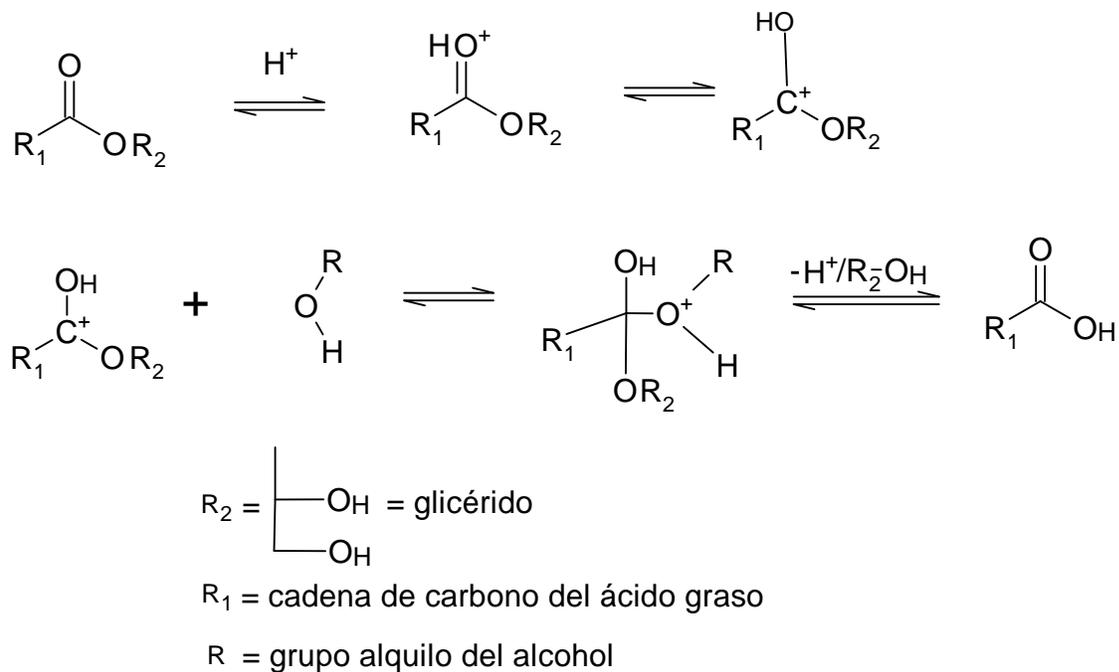


Figura 2.1.1. Mecanismo para la transesterificación catalizada por ácidos [20].

2.1.2 MECANISMO DE REACCIÓN CON CATALIZADORES BÁSICOS.

En la literatura es posible encontrar diversos mecanismos de transesterificación utilizando catalizadores básicos. El mecanismo de reacción descrito en la Figura 2.1.2 muestra la reacción de transesterificación catalizada por sólidos de naturaleza básica.

utilizando catalizadores básicos homogéneos. En el ANEXO A se presentan los principales estudios de modelado cinético y sus contribuciones en el campo de la catálisis homogénea.

Las reacciones catalíticas heterogéneas son afectadas por mecanismos de transporte como la transferencia de momento, masa (difusión, convección forzada y transporte interfacial) y calor (conducción, convección, y el transporte de calor interfacial), así como mecanismos a nivel de la reacción en el sitio activo como la adsorción, desorción y reacción superficial [21]. La concentración de sitios activos en la superficie del catalizador también influye en la magnitud de la velocidad de la reacción [8]. La transesterificación mediante catálisis heterogénea consiste en un sistema trifásico de dos fases líquidas inmiscibles y una fase sólida: alcohol (fase fluida), y aceite (fase orgánica) y un catalizador sólido, la interacción de estos tres componentes influye en la velocidad de reacción.

Aunque, se han realizado pocos estudios cinéticos para la transesterificación catalítica heterogénea, varios autores han descrito la velocidad de reacción vía catálisis heterogénea proponiendo diferentes mecanismos de reacción de tipo Eley Rideal (ER), Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) o Hattori [39].

El mecanismo de Eley-Rideal (ER) considera que el alcohol es el reactante adsorbido en uno de los sitios activos disponibles en el catalizador (*) y reacciona con el reactivo libre, que puede ser el triglicérido, diglicérido y monoglicérido, desde el seno del fluido, para formar al éster metílico y glicerol/glicéridos adsorbidos. Luego entonces, el glicerol se desorbe de la superficie catalítica. Cada uno de estos pasos puede controlar la velocidad de reacción.

El mecanismo de reacción tipo ER [35] que se presenta en la Tabla 2.2.1, se consideró que la superficie del catalizador seguía la aproximación del campo medio y que la especie reactiva quimisorbida es el alcohol de baja densidad. Mecanismo del cual es posible obtener 14 constantes cinéticas de velocidad de los siete pasos de reacción directa e inversa, así como sus constantes de equilibrio correspondientes. En la Tabla 2.2.1, las concentraciones de DG, TG, MG, G, A, ME, corresponde al diglicérido, triglicérido, monoglicérido, glicerol, alcohol y ésteres metílicos, respectivamente.

Tabla 2.2.1. Pasos de reacción en el mecanismo Eley-Rideal [35].

Pasos de reacción	Constantes de equilibrio de reacción
1 $A + * \rightleftharpoons A *$	$K_1 = \frac{[A *]}{[*][A]}$
2 $A * + TG \rightleftharpoons DG * + ME$	$K_2 = \frac{[DG *][ME]}{[A *][TG]}$
3 $A * + DG \rightleftharpoons MG * + ME$	$K_3 = \frac{[MG *][ME]}{[A *][DG]}$
4 $A * + MG \rightleftharpoons G * + ME$	$K_4 = \frac{[G *][ME]}{[A *][MG]}$
5 $DG * \rightleftharpoons DG + *$	$K_5 = \frac{[DG][*]}{[DG *]}$
6 $MG * \rightleftharpoons MG + *$	$K_6 = \frac{[MG][*]}{[MG *]}$
7 $G * \rightleftharpoons G + *$	$K_7 = \frac{[G][*]}{[G *]}$

El mecanismo de LHHW consta de cinco reacciones si solo se considera la ecuación global de la reacción de transesterificación o, nueve reacciones si se considera la formación de los glicéridos intermediarios (diglicéridos y monoglicéridos). En la Tabla 2.2.2 se muestran los nueve pasos de reacción en los mecanismos de LHHW, así como sus constantes de equilibrio [35]. Las dos primeras reacciones consideran la quimisorción del alcohol y el triglicérido a la superficie del catalizador en dos sitios activos diferentes, la tercera muestra la reacción entre moléculas adsorbidas para formar al diglicérido y éster metílico, también adsorbidos. En el cuarto y quinto paso de reacción se considera la reacción entre los glicéridos intermediarios y el alcohol adsorbido. Del sexto al noveno paso de reacción se representa la desorción de los productos de reacción.

Tabla 2.2.2. Reacciones elementales en el mecanismo de reacción tipo LHHW [35].

Pasos de reacción		Constantes de equilibrio de reacción
1	$A + * \rightleftharpoons A *$	$K_1 = \frac{[A *]}{[*][A]}$
2	$TG + * \rightleftharpoons TG *$	$K_2 = \frac{[TG *]}{[*][TG]}$
3	$A * + TG * \rightleftharpoons DG * + ME *$	$K_3 = \frac{[DG *][ME *]}{[A *][TG *]}$
4	$A * + DG * \rightleftharpoons MG * + ME *$	$K_4 = \frac{[MG *][ME *]}{[A *][DG *]}$
5	$A * + MG * \rightleftharpoons G * + ME *$	$K_5 = \frac{[G *][ME *]}{[A *][MG *]}$
6	$ME + * \rightleftharpoons ME *$	$K_6 = \frac{[ME *]}{[*][ME]}$
7	$DG + * \rightleftharpoons DG *$	$K_7 = \frac{[DG *]}{[*][DG]}$
8	$MG + * \rightleftharpoons MG *$	$K_8 = \frac{[MG *]}{[*][MG]}$
9	$G + * \rightleftharpoons G *$	$K_9 = \frac{[G *]}{[*][G]}$

El mecanismo de Hattori plantea la quimisorción de los triglicéridos y alcohol en la superficie del catalizador como en el mecanismo LHHW. En la Tabla 2.2.3 se muestran los 11 pasos de reacción y las constantes de equilibrio que conforman al mecanismo tipo Hattori para la reacción de transesterificación catalítica [35]. El alcohol adsorbido reacciona con el triglicérido y forma un complejo intermediario adsorbido (triglicérido-alcohol adsorbido TGsM* y un sitio activo). El intermedio adsorbido se descompone en un diglicérido adsorbido (DG) y un éster metílico (ME). De la superficie del catalizador se desorben los diglicéridos, monoglicéridos y glicerol.

Tabla 2.2.3. Reacciones elementales del mecanismo tipo Hattori [35].

Pasos de reacción		Constantes de equilibrio de reacción
1	$A + * \rightleftharpoons A *$	$K_1 = \frac{[A *]}{[*][A]}$
2	$TG + * \rightleftharpoons TG *$	$K_2 = \frac{[TG *]}{[*][TG]}$

3	$A^* + TG^* \rightleftharpoons TGsM^* + *$	$K_3 = \frac{[TGsM^*]}{[A^*][TG^*]}$
4	$TGsM^* \rightleftharpoons DG^* + ME$	$K_4 = \frac{[DG^*][ME]}{[TGsM^*]}$
5	$A^* + DG^* \rightleftharpoons DGsM^*$	$K_5 = \frac{[DGsM^*]}{[A^*][DG^*]}$
6	$DGsM^* \rightleftharpoons MG^* + ME$	$K_6 = \frac{[MG^*][ME]}{[DGsM^*]}$
7	$A^* + MG^* \rightleftharpoons MGsM^*$	$K_7 = \frac{[MGsM^*]}{[A^*][MG^*]}$
8	$MGsM^* \rightleftharpoons G^* + ME$	$K_8 = \frac{[G^*][ME]}{[MGsM^*]}$
9	$DG + * \rightleftharpoons DG^*$	$K_9 = \frac{[DG^*]}{[*][DG]}$
10	$MG + * \rightleftharpoons MG^*$	$K_{10} = \frac{[MG^*]}{[*][MG]}$
11	$G + * \rightleftharpoons G^*$	$K_{11} = \frac{[G^*]}{[*][G]}$

Los TGsM*, DGsM* y MGsM* son los complejos intermedios entre el alcohol adsorbido y los glicéridos (tri, di y mono).

2.2.1.1 ANTECEDENTES DEL MODELADO CINÉTICO EN CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Dossin y col. (2006) estudiaron la velocidad de producción de biodiésel a partir de aceite de colza utilizando MgO como catalizador heterogéneo en un reactor operado por lotes. Encontraron que el modelo cinético basado en el mecanismo de reacción del tipo ER es más adecuado para describir la transesterificación. Esta investigación además proporciona los coeficientes de actividad en función de la relación molar metanol a trioleína (M/T). Su modelo se basa en los siguientes supuestos, i) La adsorción de metanol se considera como el paso determinante de la velocidad de reacción; ii) Las demás reacciones están en equilibrio, pues se consideran muy rápidas con respecto a la adsorción del metanol. Se encontró que la constante de adsorción tiene un valor de 5.29 L/mol [40].

Veljković y col. (2009) estudiaron la transesterificación de aceite de girasol con metanol con un catalizador básico de óxido de calcio (CaO) variando el porcentaje en peso de sólido de 1 a 10% basado en el peso de aceite y utilizando la relación molar de metanol-aceite de 6:1 a 60 °C en un reactor por lote con mezclado perfecto. Se desprecian las resistencias a la transferencia de masa interna del sólido debido al tamaño de partícula promedio del estudio entre 3 a 15 µm. Se considera que la transferencia de masa de glicéridos a la superficie catalítica puede influir en la velocidad de la reacción. Se identificó que se tiene una alta concentración de metanol adsorbido que impide que otras especies se adsorban en la superficie. En el periodo posterior al inicio de la reacción cuando no se han minimizado las resistencias a la transferencia de masa, la velocidad de reacción global del proceso está limitada por la cinética, por la reacción entre el anión metóxido y el triglicérido. Se consideró el mecanismo de reacción tipo Eley-Rideal para explicar el comportamiento de la velocidad de reacción de tipo sigmoidal. Bajo ciertas condiciones de reacción el proceso es controlado por la transferencia de masa de triglicéridos de la fase fluida a la superficie del

catalizador. Debido a lo anterior se supuso que la reacción de transesterificación ocurre entre los iones metóxido adsorbidos sobre la superficie del catalizador y los glicéridos [41].

Xiao y col. (2010) caracterizaron la velocidad de la reacción de transesterificación heterogénea básica en un reactor de lecho fijo, la fuente de triglicéridos fue el aceite de palma, y metanol el alcohol, catalizada por KF / Ca-Mg-Al, es decir, una hidrotalcita. Durante su experimentación también se utilizó éter isopropílico como disolvente para minimizar las resistencias a la transferencia de masa entre las fases fluida y orgánica para formar un sistema de reactivos homogéneo. Esta investigación demuestra que si el diámetro de la partícula de catalizador era menor de 0.18 mm, las limitaciones debidas a transferencia de masa intrapartícula podrían despreciarse, también se controló el tiempo de retención hidráulica manteniendo constante la relación entre el peso del catalizador y el flujo de alimentación, de este manera las resistencias interpartícula (difusión externa líquido-sólido) pudieron despreciarse [42].

El modelo cinético intrínseco se desarrolló sobre la base del mecanismo Eley-Rideal compuesto de seis reacciones (ver Tabla 2.2.4). Se consideró que la reacción de transesterificación ocurre entre el metanol adsorbido en sitios activos del sólido y los tri, di y monoglicéridos de la fase líquida. Se supuso que la reacción superficial de los triglicéridos con el metanol adsorbido era el paso determinante de la velocidad de reacción. Se determinó que el modelo ajusta adecuadamente los datos experimentales. Los parámetros del modelo se obtuvieron mediante regresión lineal. Se encontró que los datos cinéticos en términos de la velocidad de reacción obedecen a la ley de Arrhenius en el rango de temperatura investigado. La energía de activación para la reacción superficial que se estimó fue de 111.6 kJ / mol y la constante de adsorción del metanol fue de 0.52 L/mol [42].

Tabla 2.2.4. Mecanismo de reacción tipo E-R para la transesterificación de aceite de palma catalizado por KF/ Ca-Mg-Al Hidrotalcita [42].

Pasos de reacción	
1	$TG + 3CH_3OH \leftrightarrow 3ME + G$
2	$CH_3OH + * \leftrightarrow CH_3OH *$
3	Paso que controla la velocidad de reacción $CH_3OH * + TG \leftrightarrow ME + DG + *$
4	$CH_3OH * + DG \leftrightarrow ME + MG + *$
5	$CH_3OH * + MG \leftrightarrow ME + G *$
6	$G * \leftrightarrow G + *$

En la Tabla 2.2.4, donde se describen los seis pasos de reacción que se proponen para explicar la reacción de transesterificación de aceite de palma con KF/Ca-Mg-Al, al ser del tipo ER, solo una de las especies reactivas, metanol, es el adsorbido en la superficie. Se considera a la reacción entre el metanol adsorbido y triglicérido que reacciona desde la fase fluida como la limitante de la velocidad de reacción. Se considera que solo el metanol y el glicerol están adsorbidas en sitios activos del catalizador. El último paso es la desorción del glicerol. Los parámetros del modelo se obtuvieron mediante regresión.

Endalew y col. (2011) propusieron que la cinética de transesterificación de acetato de etilo con metanol usando un catalizador de base sólida de óxido de magnesio (MgO), sea mediante un

mecanismo tipo Eley-Rideal (ER) que consta de tres pasos. El modelo ajustó adecuadamente los resultados experimentales. Para la obtención de los parámetros cinéticos se consideró que la adsorción de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos es el paso que controla la velocidad de reacción. Su modelo considera que la concentración de metanol está en exceso [8].

Kapil y col. (2011) propusieron tres mecanismos de reacción del tipo Eley-Rideal, Langmuir Hinshelwood y Hattori en su estudio de la reacción de transesterificación catalítica heterogénea de producción de biodiésel con metanol sobre hidrotalcita considerando diferentes composiciones molares de Mg y Al. Los tres mecanismos de reacción propuestos suponen un pseudo estado estacionario para las especies adsorbidas en la superficie. También propusieron dos modelos cinéticos en los cuales se consideran a la adsorción de metanol y la reacción superficial como pasos limitantes de la velocidad de reacción [35]. En la propuesta del mecanismo cinético tipo ER, se consideran los pasos de reacción como reacciones irreversibles. Para el modelo con el mecanismo de reacción tipo LHHW, se suponen nueve pasos de reacción, ver la Tabla 2.2.2. En el modelo basado en el mecanismo tipo Hattori se calculan las constantes de velocidad cinética de reacción directa para los 11 pasos de reacción propuestos. Los tres modelos fueron comparados con base en el criterio de mínimos cuadrados (χ^2) y el número de parámetros en el modelo. El mecanismo cinético tipo LHHW con la adsorción de metanol como el paso limitante de la velocidad involucró el menor número de parámetros y fue el que mejor ajustó los datos experimentales [35].

Agarwal y col. (2012) en su estudio para desarrollar un modelo cinético proponen que la reacción de transesterificación de residuos de aceite de cocina sobre KOH/Al₂O₃ sigue un mecanismo de reacción tipo Eley-Rideal. Se desprecian las resistencias a la transferencia de masa interna y externa al sólido. Los parámetros que afectan la velocidad de reacción se determinaron utilizando un método de regresión no lineal. Para la obtención de los parámetros cinéticos se recopilaron datos de conversión de la literatura. El mecanismo de reacción se basa en tres pasos de reacción, el primero la adsorción del metanol al sitio activo, el segundo que corresponde a la reacción de transesterificación superficial entre el metanol adsorbido y la molécula de triglicérido, paso del que se producen tres moléculas de ésteres metílicos y se liberan dos sitios activos; y el tercer y último paso corresponde a la desorción del glicerol. Se supone que la velocidad de adsorción de metanol controla la velocidad global de reacción, y que las otras velocidades de reacción son rápidas y están en equilibrio. El comportamiento del metanol depende únicamente del término correspondiente a la reacción y no considera dentro del modelo al transporte de masa interfacial [39].

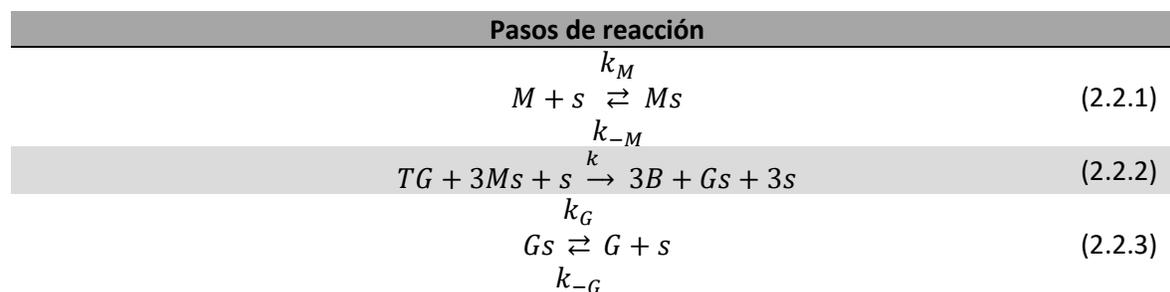
Sultana y col. (2017) investigaron la transesterificación del aceite de sal (*shorea robusta*) con metanol y un catalizador de nanoarcilla de bentonita a altas temperaturas (443K - 493K) y 3 horas de reacción a una relación metanol-aceite de 12:1. Se plantearon cinco modelos para determinar los parámetros cinéticos de la reacción por etapas. Dos modelos siguiendo el mecanismo tipo Eley-Rideal (ER), en el primero se adsorbe el metanol en la superficie del catalizador y reacciona con el triglicérido para producir el diglicérido y FAME adsorbido; en el segundo modelo, el triglicérido es el reactivo adsorbido. Por otra parte, los otros tres modelos propuestos fueron modelos de LHHW, Hattori y un modelo combinado entre LHHW-ER, en el cual el TG y metanol siguen el mecanismo de LHHW, mientras que la reacción de los diglicéridos y monoglicéridos se realiza por medio de ER. El modelo tipo ER es el que mejor ajusta los datos experimentales, además de determinar una energía de activación de 109.96 kJ/mol [43].

Li y col. (2019) caracterizaron la velocidad de reacción de la transesterificación del aceite de ricino catalizado con Li/NaY zeolita comparando los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden donde propusieron tres etapas dentro del mecanismo de reacción tipo Eley-Rideal (ER). Las condiciones de operación a las que se obtuvo la mayor conversión son: temperatura de reacción 75 °C, 2 horas de reacción, 18:1 relación etanol-aceite y 3% peso carga de catalizador. Concluyeron que el modelo de pseudo primer orden tiene un mayor ajuste a los datos experimentales en comparación con el pseudo segundo orden determinando que la energía de activación requerida para este proceso es de 57.37 kJ/mol [44].

Gholipour y col. (2020), investigaron en su estudio cinco diferentes modelos cinéticos, modelos de pseudo orden, E-R y LHHW para la transesterificación de aceite de colza con metanol usando K_2CO_3/Al_2O_3 . El modelo cinético de primer orden no lineal, con respecto al TG fue encontrado como el modelo que mejor describe el comportamiento experimental del catalizador. Se utiliza el criterio de información Aikake para discriminar entre los modelos propuestos. Se estudian las resistencias a la transferencia de masa intra e interpartícula con el criterio de Weisz-Prater y Mears, respectivamente. Encontrando que la difusión de los reactantes desde el seno del fluido a la superficie catalítica y de la superficie al interior del catalizador no afecta la velocidad de reacción. Asumen que la reacción de transesterificación ocurre en la superficie de la partícula catalítica entre el ion metóxido adsorbido al sitio activo y las moléculas de TG en la fase líquida cercano a los sitios activos. La mayor conversión (99%) fue alcanzada a una relación molar (alcohol: aceite) 15:1, 1% peso carga de catalizador, 338.15 K de temperatura de reacción, y 600 rpm durante 2.5 h. La estimación de las constantes cinéticas se realizó con el algoritmo de Levenberg-Marquardt utilizado para regresiones no lineales en el software Polymath 6.10; también utilizaron el algoritmo Runge-Kutta-Fehlberg para la solución de las ecuaciones diferenciales ordinarias[45].

Ilgen y col. (2022), propusieron modelos cinéticos de pseudo primer orden y diferentes mecanismos de reacción, para investigar el efecto de las condiciones de operación y para describir la cinética de reacción y elucidar el mecanismo de la transesterificación del aceite de girasol con metanol en presencia de CaO/ZnO como catalizador heterogéneo. Se alcanzó un rendimiento de FAME de 82% a 65°C, con 9:1 relación molar de metanol: aceite, y 3% de carga del catalizador, a las 3 horas de reacción usando un catalizador 20% CaO/ZnO. Los modelos cinéticos mostraron que la reacción es de primer orden con respecto al TG. Se consideró que la reacción siguió un mecanismo tipo ER donde la reacción superficial (entre el metanol adsorbido y el TG, segunda reacción) fue el paso que limita la velocidad de reacción [46]. Las reacciones propuestas se encuentran en la Tabla 2.2.5.

Tabla 2.2.5. Reacciones propuestas para el mecanismo de transesterificación de aceite de girasol con CaO/ZnO.



El valor de las constantes de velocidad calculadas fue de $k = 1.29 \times 10^{-2} (L \text{ gcat}^{-1} \text{ min}^{-1})$, mientras que los valores de las constantes de equilibrio son $K_M = \frac{k_M}{k_{-M}} = 5.398 (L \text{ mol}^{-1})$ y $K_G = 0.0257 (L \text{ mol}^{-1})$ [46].

Aunque de los antecedentes del modelado cinético en distintos materiales catalíticos de carácter químico básico, se ha concluido que el formalismo mecanístico que mejor describe la transesterificación de triglicéridos es el mecanismo Eley-Rideal. Tales propuestas e hipótesis de mecanismos para los distintos materiales catalíticos están basadas en soluciones con suposiciones de pseudo equilibrio o del pseudo estado estacionario de las especies en superficie.

2.3 CATALIZADORES BÁSICOS UTILIZADOS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN

El catalizador es una parte esencial de esta investigación, de tal forma que su propuesta y selección para la reacción de transesterificación se resume a continuación. Durante los últimos años se ha estudiado y se ha preferido el uso de catalizadores con carácter básico en reacciones de transesterificación de triglicéridos para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos [47–51]. Los catalizadores básicos se prefieren por su actividad, selectividad y estabilidad catalítica, además de poseer baja o nula corrosión, y pueden rehusarse. Estos materiales poseen fuertes sitios básicos superficiales que tienen la capacidad de extraer un protón de un alcohol de baja densidad (i.e. CH_3OH), formando un anión muy reactivo (anión metóxido CH_3O^-) para promover el ataque nucleofílico de los ácidos grasos del triglicérido que produce ésteres metílicos (biodiésel). Este tipo de catalizadores poseen átomos básicos que permiten la extracción del protón hidrógeno del metanol junto a un sitio ácido en la superficie que nos permite estabilizar al anión metóxido. Además, son estructuras sin naturaleza higroscópica y un adecuado tamaño de partícula para que sedimente después de la reacción de transesterificación [33].

Diferentes catalizadores básicos heterogéneos como el CaO , MgO , óxidos de Zn y Si, TiO_2 , montmorillonita, zeolitas, hidrotalcitas, entre otros, han sido estudiados para la reacción de transesterificación pues cumplen con las características antes solicitadas. Aunque son catalizadores económicos, presentan una incidencia de lixiviación inadecuada del metal alcalino (promoviendo la reacción de saponificación no deseada), presentan estabilidad en términos del envenenamiento de sitios activos. Sin embargo, se obtienen velocidades de reacción lentas, lo que hace que su aplicabilidad a largo plazo no sea práctica para fines comerciales [33].

Dentro de los catalizadores heterogéneos estudiados recientemente se encuentran el circonato de sodio, carbonatos alcalinos, perovskitas, MOF (estructuras metal orgánicas), óxidos de metales mixtos y el silicato de sodio que han superado las limitaciones mencionadas en el párrafo anterior; logrando altas conversiones de reacción (88–99%) en cortos intervalos de tiempo (0.5–4 h). Sin embargo, son costosos, de alto comportamiento higroscópico, sufren envenenamiento o requieren métodos de síntesis complejos. La Tabla 2.3.1 muestra una comparación entre catalizadores heterogéneos, sus condiciones de reacción, y conversión obtenida [33].

Tabla 2.3.1. Catalizadores y condiciones de operación en la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel utilizando catalizadores básicos [33].

Catalizador	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Relación CH ₃ OH: aceite	Cantidad de catalizador (%wt)	Conversión (%)	Tipo de catálisis
Li/CaO	3	60	311:1	2.4	100	Heterogénea
Li-Al HTA	1	65	40:1	3	83	Heterogénea
LiNO ₃ /Al ₂ O ₃	1	60	-	20	92	Heterogénea
H ₂ SO ₄ : NaOH	6	60	7.4:1	4, 1.4	96	Homogénea
NaOH	1	60	6:1	0.5	97	Homogénea
Na/NaOH/ γ -Al ₂ O ₃	1	25-65	9:1	1	89	Heterogénea
KI/SiO	8	70	16:1	5	91	Heterogénea
KAlSiO ₄ dopado con Li	2 min	120	50:1	5	100	Heterogénea
KF/Al ₂ O ₃	8	60	15:1	3	90	Heterogénea
ZnO/KF	2.5	80	6:1	2.5	87	Heterogénea
ZnO/Ba	2	120	12:1	6	95	Heterogénea
Na/HT aceite puro	8	60	15:1	7	88	Heterogénea
Na/HT aceite usado	8	60	9:1	7	67	Heterogénea
KF/Ca-Al HT	3	65	12:1	5	99	Heterogénea
Na ₂ ZrO ₃	3	65	30:1	3	98	Heterogénea
Cs-Na ₂ ZrO ₃	15 min	65	30:1	1	99	Heterogénea
NaSiO ₃	1	60	7.5:1	3	96	Heterogénea
ZnO	8	150	50:1	1	94.8	Heterogénea
Ba-ZnO	1	65	12:1	6	95.8	Heterogénea
KOH/Al ₂ O ₃	2	60	15:1	25	91.07	Homogénea
KOH/NaY	3	60	15:1	10	91.07	Homogénea
Na ₂ ZnSiO ₄	45 min	65	14:1	5.5	>99	Heterogénea

2.3.1 SILICATO DE SODIO (Na_2SiO_3).

Las superficies de silicato de sodio han sido investigadas por su papel en la separación de átomos en la adsorción y disociación de metanol en la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel en procesos heterogéneos. Tal como se ha reportado [52], la adsorción del metanol constituye una pre-etapa en los mecanismos de transesterificación y podría ser el paso inicial que impacta en la velocidad de reacción durante la producción de biodiésel.

Se desarrollaron estudios teóricos de DFT para investigar la composición y los requerimientos de energía de los sitios activos para la disociación del metanol en anión metóxido. En la Figura 2.3.1 se encuentra la representación esquemática de la interacción del metanol con los silicatos de sodio (Na_2SiO_3) y la difusión del anión metóxido en superficie. En la Figura 2.3.1b), el metanol se adsorbe desde su oxígeno parcialmente negativo hacia regiones de potencial electrostático positivo, introducidas por la presencia de metales alcalinos como el sodio (Na). En c), los átomos de sílice (Si) actúan como las mejores posiciones energéticas para estabilizar el anión metóxido, mientras que los átomos de oxígeno funcionan como sitios tipo base de Brønsted para extraer el protón hidrógeno del metanol. Sin embargo, en d) se encontró que los silicatos de sodio poseen otras posiciones estables (Na, metal alcalino) capaces de estabilizar al anión metóxido, lo que permite la difusión del

anión en la superficie y plantea la hipótesis de una fácil desorción si el metóxido se localiza en el metal alcalino [53].

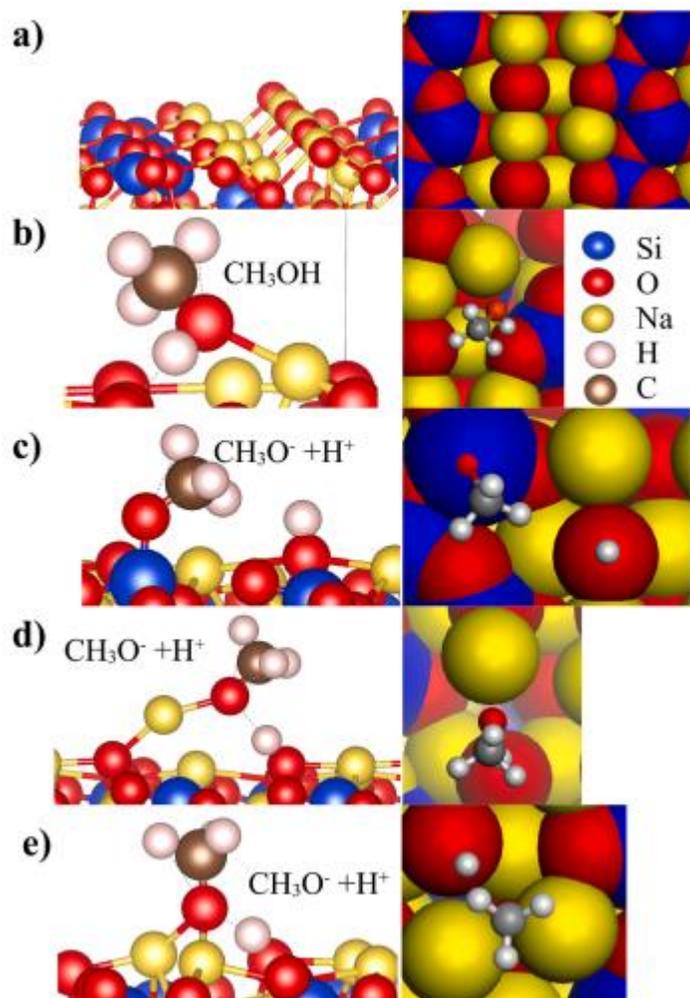


Figura 2.3.1. Vista lateral (izquierda) y superior (derecha) de modelos de superficie de (Na/Si) Na_2SiO_3 : a) superficie libre, b) metanol adsorbido, c) metóxido adsorbido sobre Si (silicio) y protón hidrogeno sobre oxígeno, d) metóxido adsorbido sobre Na(sodio) y protón hidrógeno al oxígeno del silicato [53].

2.3.2 ÓXIDO DE CINCO (ZnO).

Los óxidos metálicos han captado la atención por su utilización como catalizadores heterogéneos. En particular, el óxido de cinc resulta atractivo por su abundancia, por lo tanto, resulta económico. Sin embargo, este material no presenta una alta actividad en la reacción de transesterificación hasta que se combina con otros elementos o se modifica su estructura [54].

Se ha estudiado la actividad catalítica de hidróxidos metálicos dopados y metales alcalinotérreos sobre ZnO , preparados por el método de impregnación, para la transesterificación de aceite de soja con metanol. En dos trabajos de literatura [34,55], se obtuvieron rendimientos de ésteres metálicos

del 96.3% y 94.7%, respectivamente, con una relación metanol: aceite de 12:1, temperatura de reacción a 65°C y un tiempo de reacción de 3 horas. El carácter básico de estos catalizadores influyó en su actividad catalítica. En una patente [54], se describe el uso de un óxido metálico mixto conformado por ZnO y LaO para la transesterificación de aceite de soya sin refinar con metanol. Se obtuvieron rendimientos de ésteres metílicos de 95% con una relación de óxidos de 3:1 Zn: La, un tiempo de reacción de 1.5 h, temperatura de reacción de 200°C y una relación metanol: aceite de 42:1. Además, se observó que el catalizador exhibió buena tolerancia al contenido de ácidos grasos libres (FFA) y a la presencia de agua.

2.3.3 CINC SILICATO DE SODIO (Na_2ZnSiO_4).

Como se mencionó anteriormente, los óxidos de Zn y Si, aunque son económicos y abundantes, su aplicación presenta una baja conversión de las reacciones de transesterificación y presentan una velocidad de reacción lenta, con riesgo de formar jabones. Rodríguez -Ramírez y col. (2020) sintetizaron un catalizador de Zn-Si-O mixto que mejoró la velocidad de reacción de la transesterificación, incluso presentó propiedades básicas y estabilidad catalítica [33].

Se estudió el cinc silicato de sodio (Na_2ZnSiO_4) [33] como fase activa en la transesterificación de aceite de soya. La actividad del catalizador fue adecuada, lograron conversiones de triglicéridos del 99% en 45 minutos bajo las condiciones de operación óptimas a la temperatura de reacción de 65°C, que incluían una velocidad de agitación de 500 rpm, una cantidad de catalizador de 5.30% en peso de aceite y una relación metanol: aceite de 14:1. Durante su evaluación catalítica, se investigó la estabilidad cíclica del catalizador másico y se demostró que la conversión de ésteres metílicos disminuyó de 96.2% a 48.4% después de 5 ciclos de reutilización continua, según se observó en mediciones de FT-IR. Esta disminución en el rendimiento de la conversión de ésteres metílicos se asoció al envenenamiento de la superficie del catalizador por glicerol y ácidos grasos libres [33].

2.3.4 CIRCONATO DE SODIO CON ÓXIDO DE CINC ($ZnO \cdot Na_2ZrO_3$).

Para mejorar la actividad catalítica y abordar los problemas encontrados en los catalizadores anteriores, se propuso en otro estudio incrementar la actividad del cinc silicato de sodio Na_2ZnSiO_4 mediante la adición de ZrO_2 [9]. Se esperaba que la adición de sitios ácidos de Lewis pudiera incrementar la movilidad de los iones, como el anión metóxido y el protón hidrógeno, lo cual se reflejaría directamente en la velocidad de reacción.

Se sintetizó el circonato de sodio con óxido de cinc ($ZnO \cdot Na_2ZrO_3$) [9] utilizando el método de estado sólido. Este catalizador se utilizó para realizar la transesterificación rápida de los triglicéridos contenidos en el aceite de soya. El análisis de difracción de rayos X (XDR) reveló que el catalizador presenta dos halos de difracción en los que ocurre la reacción, correspondiente al ZnO y Na_2ZrO_3 . Además, tiene un área específica de $0.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y no presenta impurezas que puedan afectar la reacción.

Este catalizador mostró una actividad significativa, ya que la reacción de transesterificación alcanzó conversiones a biodiesel (ésteres metílicos) superiores al 97% en tan solo 15 minutos de reacción, bajo las condiciones de: velocidad de agitación de 500 rpm, cantidad de catalizador de 4.4% peso de aceite y una relación molar metanol: aceite de 14:1, a 65 °C (se eligió esta temperatura por ser el punto de ebullición del metanol).

Se realizaron pruebas de reusabilidad al catalizador y se observó que la conversión disminuyó al 43.3% después de cinco ciclos consecutivos. Además, en este estudio se plantea la hipótesis de que la fácil desorción del anión metóxido se debe a la difusión de los protones hacia la fase ZnO.

2.4 INTER-REGIÓN QUÍMICA

La mezcla trifásica de la reacción de transesterificación se distribuye de la siguiente manera, como se muestra en la Figura 2.4.1. La película correspondiente a la fase fluida, compuesta por moléculas de metanol, rodean al catalizador, mientras que la fase dispersa, compuesta por moléculas de triglicérido rodea a la fase fluida. Por lo tanto, la capa limite se encuentra dentro de la película de metanol que rodea al sólido.

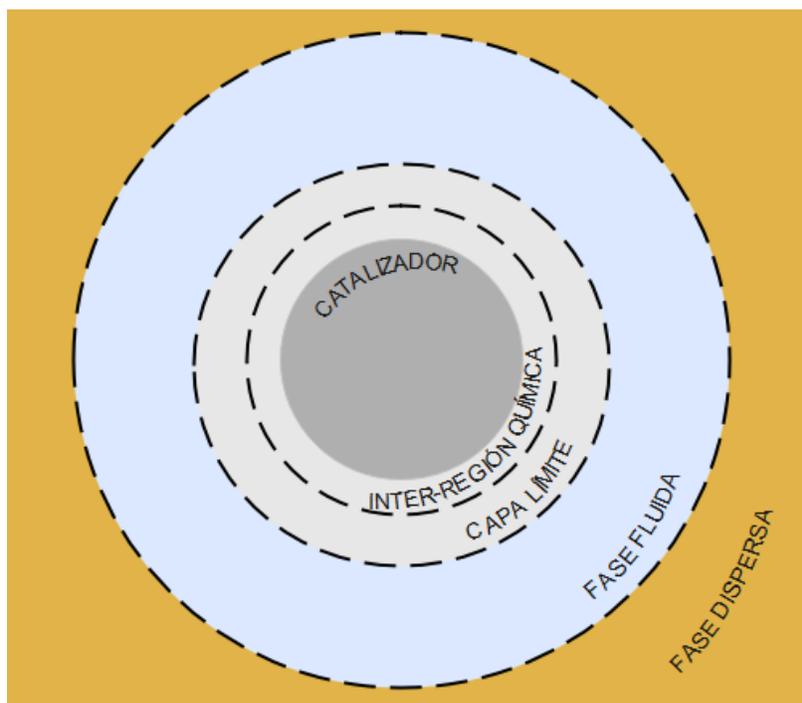


Figura 2.4.1. Distribución de las fases en la mezcla trifásica de reacción.

Dentro de la película de la fase fluida, hay una región de menor espesor conocida como "capa límite". En esta capa límite, el fluido experimenta la presencia del catalizador y hay interacciones

débiles con los sitios activos de la superficie. La Figura 2.4.2 muestra la ubicación de la capa límite, se refiere a la región directamente adyacente a la superficie catalítica donde se produce una interacción más intensa entre el catalizador y el fluido circundante. En la capa límite, las moléculas del fluido experimentan una influencia más significativa de los sitios activos del catalizador, lo que puede afectar las propiedades y reacciones del fluido [56]. Las interacciones débiles que ocurren en esta capa límite, como las interacciones de tipo van der Waals [21], pueden desempeñar un papel importante en la actividad catalítica y en la interacción entre el catalizador y los reactantes.

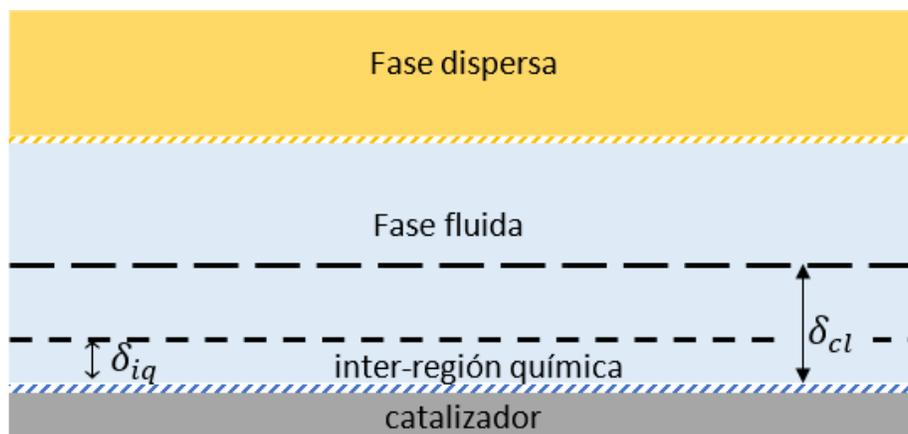


Figura 2.4.2. Ubicación de la capa límite e inter-región química en la mezcla trifásica de reacción.

Los iones, como el anión metóxido y el protón hidrogeno, se disocian, difunden en superficie y desorben de la superficie tipo silicato de sodio mejorados, circonato de sodio. Debido a su alta reactividad y posible recombinación [9], los iones tienen un tiempo corto de vida antes de interactuar entre sí. Estos deben permanecer en una región adyacente a la superficie del catalizador y de menor espesor que la capa límite. Por estar contenida dentro de la capa límite existen fuerzas de tipo Van der Waals entre las moléculas en esa región y el sólido. A tal región (Figura 2.4.2), se decide nombrar inter-región química. Inter por ser una película alrededor del catalizador de menor espesor que la capa límite, comprendida entre el catalizador y la fase fluida y química porque en esa región estaría ocurriendo la reacción de transesterificación (ataque del anión metóxido al TG).

La propuesta de la inter-región química se realiza con base en evidencia teórica, estudios de DFT, los estudios atómicos realizados en silicatos de sodio. En los que se demuestra la disociación y difusión de los iones, anión metóxido y protón hidrogeno, en la superficie, y su desorción a la fase adyacente al catalizador. Además, se ha mejorado la actividad catalítica de los silicatos de sodio con la adición de otros metales alcalinos (Zn y Zr). Por lo que se supone con mayor fuerza, la desorción de aniones metóxido en una inter-región química. También con base en la evidencia experimental encontrada en la literatura [9] en el que utilizaron $ZnO \cdot Na_2ZrO_3$, catalizador másico, del cual se obtuvieron conversiones a ésteres metílicos, mayores al 96%, en tiempos de reacción muy cortos, a los 15 minutos de reacción. Por lo que se plantea la hipótesis de un mecanismo de reacción, Inter-Metoxi, que enuncia una reacción pseudo homogénea en la inter-región química el TG y el anión metóxido, en catalizadores de naturaleza química parecida al circonato de sodio con oxido de cinc.

Estudios de química cuántica o técnicas de caracterización avanzada podrían proporcionar la información para distinguir entre los diferentes tipos de sitios activos en la superficie del ZnO-Na₂ZrO₃. Y nos permitirían caracterizar los pasos elementales sobre la adsorción de los diferentes reactantes y productos o la formación de especies intermedias en superficie en los diferentes sitios activos. Sin embargo, tales datos no son disponibles en la literatura ZnO-Na₂ZrO₃.

CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 PLANTEAMIENTO SINTÉTICO DEL PROBLEMA

En los estudios cinéticos desarrollados en la literatura, se ha encontrado que el modelo Eley-Rideal (ER) es el que mejor describe y se ajusta a los resultados experimentales en términos del mecanismo de reacción. Sin embargo, los modelos existentes son cuestionables en términos de su planteamiento fenomenológico, las suposiciones de pseudo equilibrio o estado estacionario, la confianza estadística y, recientemente, ha surgido una nueva propuesta del mecanismo de reacción.

Esta propuesta se basa en estudios de síntesis y evaluación catalítica de catalizadores de la naturaleza básica y alta actividad catalítica, que brindan evidencia experimental. Además, estudios de DFT que miden las interacciones entre las moléculas reactivas y los sitios activos en la superficie del catalizador sugieren una rápida desorción del anión metóxido de la superficie del catalizador rápidamente [57], lo cual proporciona evidencia teórica.

Con base en lo anterior, se plantea una nueva hipótesis sobre el mecanismo de la reacción de transesterificación. Esta propone que los pasos de reacción del mecanismo están conformados por la formación y desorción del anión metóxido, así como reacciones de transesterificación pseudo-homogéneas entre el anión metóxido y los glicéridos (tri, di y mono) que ocurren en una región denominada “inter-región química”, la cual se encuentra adyacente a la superficie catalítica en fase fluida.

Además, no existen hasta nuestro estado actual del conocimiento, estudios cinéticos para transesterificación de triglicéridos sobre $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$ que eluciden el mecanismo de reacción de la transesterificación que se sigue. Tampoco sabemos si es correcto hacer suposiciones de pasos controlantes desde el planteamiento del modelo cinético para determinado material catalítico. Así como que no se considera en los modelos el impacto de la termodinámica asociada con la partición del triglicérido de la fase dispersa a la fase fluida, y la transferencia de masa interfacial alrededor de las fases dispersa y sólida en el comportamiento cinético de la reacción de transesterificación.

3.2 HIPÓTESIS

El mecanismo de reacción de transesterificación de aceite de soya catalizado por $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$, involucra reacciones pseudo-homogéneas que suceden en la inter-región química entre el anión metóxido y los glicéridos involucrados en la producción de biodiésel.

3.3 OBJETIVOS

Desarrollar un modelo cinético que permita elucidar un mecanismo de transesterificación e identificar el o los pasos controlantes durante la transesterificación de aceite de soya empleando metanol sobre un catalizador de ZnO-Na₂ZrO₃.

Objetivos particulares.

- Proponer dos mecanismos de reacción, uno basado en el formalismo ER y el segundo que considera una reacción pseudo-homogénea en la inter-región química entre el anión metóxido y los glicéridos.
- Plantear los modelos cinéticos y acoplarlos al modelo del reactor para cada uno de los mecanismos de reacción propuestos.
- Determinar los valores de los parámetros cinéticos de cada modelo mediante un análisis de regresión.
- Realizar un estudio de sensibilidad paramétrica a los dos modelos cinéticos desarrollados.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

Las metodologías presentadas en esta sección están basadas en principios de ingeniería de reactores y tienen como objetivo elucidar el mecanismo de reacción que describa el comportamiento observado experimentalmente en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol y la fase activa $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$ en un reactor intermitente con agitación operado isotérmicamente. El sistema experimental, los datos y condiciones experimentales de la síntesis, caracterización y evaluación catalítica del $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$ catalizador másico utilizado en la reacción de transesterificación de triglicéridos, son de un trabajo de investigación previo [9]. Para mayor detalles consultar en ANEXO B.

La base de datos experimental se utiliza para definir las condiciones iniciales en la propuesta de un mecanismo de reacción que describa el comportamiento observado experimentalmente. Dado que se realizaron dos clases de experimentos, a) la evaluación de la conversión del aceite de soya al estado estacionario bajo diferentes condiciones de operación, para encontrar las condiciones óptimas de conversión; y b) la evaluación catalítica transitoria del material para analizar el comportamiento en función del tiempo. Bajo las condiciones de operación: la relación metanol: aceite 16:1, 3% en peso de aceite la cantidad de catalizador y a una velocidad de agitación constante, 500 rpm, que llevan a la reacción a su comportamiento óptimo en términos de la conversión de biodiésel a 65°C [49].

Para efectos de este trabajo de investigación, de la primera clase de experimentos se seleccionaron únicamente los experimentos realizados a 450 rpm para ser utilizados como observaciones para la estimación de los parámetros cinéticos, ver Tabla 3.3.1. La elección es con base en que a 65°C y 450 rpm la reacción de transesterificación se encuentra en régimen cinético, lo que controla el proceso general es la reacción química, minimizando los efectos de transporte. Además, para tener una base de datos experimentales más amplia que estuviera bajo las condiciones de régimen cinético de la segunda clase de experimentos.

Tabla 3.3.1. Evaluación cinética del aceite de soya bajo diferentes condiciones de operación al estado estacionario y su conversión.

Velocidad de agitación	Cantidad del catalizador (%peso)	Relación molar metanol: aceite	% Conversión
450	5.5	9.5	95.7
450	10	16	94.7
450	1	16	73.6
450	10	3	53.6
450	1	3	8.5

Se obtienen 45 datos a partir del análisis de la superficie de respuesta por interpolación a partir de los resultados de la segunda clase de experimentos, los realizados en transitorio. Estos datos se

muestran en la Tabla 3.3.2 y se considerarán en esta investigación para la determinación de los parámetros cinéticos. Los valores de tiempo y conversión sombreados corresponden a las observaciones experimentales [9].

Tabla 3.3.2. Observaciones interpoladas para la estimación de parámetros en transitorio.

Tiempo (h)	Conversión (%)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Tiempo (h)	Conversión (%)
0	0	0.0406	0.3830	0.666	0.9570
0.0015	1.28×10^{-15}	0.05	0.4717	0.75	0.9580
0.003	8.56×10^{-13}	0.06	0.5660	0.833	0.9590
0.0045	2.85×10^{-10}	0.07	0.6604	0.873	0.9595
0.006	6.34×10^{-08}	0.083	0.7830	0.883	0.9596
0.0075	1.06×10^{-05}	0.093	0.7976	0.893	0.9597
0.009	0.0014	0.117	0.8321	0.903	0.9598
0.0166	0.1566	0.167	0.8758	0.913	0.9600
0.0196	0.1849	0.2	0.8967	0.923	0.9601
0.0226	0.2132	0.25	0.9050	0.933	0.9602
0.0256	0.2415	0.283	0.9146	0.943	0.9603
0.0286	0.2698	0.333	0.9280	0.953	0.9604
0.0316	0.2981	0.417	0.9418	0.963	0.9606
0.0346	0.3264	0.5	0.9550	0.973	0.9607
0.0376	0.3547	0.583	0.9560	1	0.9610

4.1 MODELO DEL REACTOR

El modelo del reactor conceptualizado como un reactor intermitente de tanque agitado está basado en las siguientes consideraciones:

- el sistema de reacción es operado isotérmicamente;
- la mezcla de reacción está identificada como un sistema trifásico (fase fluida-fase orgánica-fase sólida) donde la fase fluida la compone el alcohol, mientras que la fase dispersa es el aceite y la fase sólida la constituye el catalizador ($\text{ZnO-Na}_2\text{ZrSiO}_3$), ver la Figura 4.1.1;
- se considera que el tiempo característico de mezclado es mucho que los tiempos característicos de transporte y reacción, de tal forma que se considera que no se tienen gradientes de concentración a nivel de la fase fluida dentro del reactor, teniendo un reactor intermitente de tanque agitado ideal;
- se considera la transferencia de masa interfacial tanto de la fase dispersa a la fase fluida como de la fase fluida a la fase sólida (ver la Figura 4.1.3);
- la transferencia de masa intrapartícula es despreciable debido al tamaño de partícula ya que el tamaño de sus poros no permite que las moléculas de las especies se difunden a través de éstos; y

- f) se considera una región inmediata a la superficie catalítica denotada como inter-región química (iq), en esta región existen fuerzas electroestáticas del tipo Van der Waals entre las especies químicas y la superficie del catalizador, (ver la Figura 4.1.2).

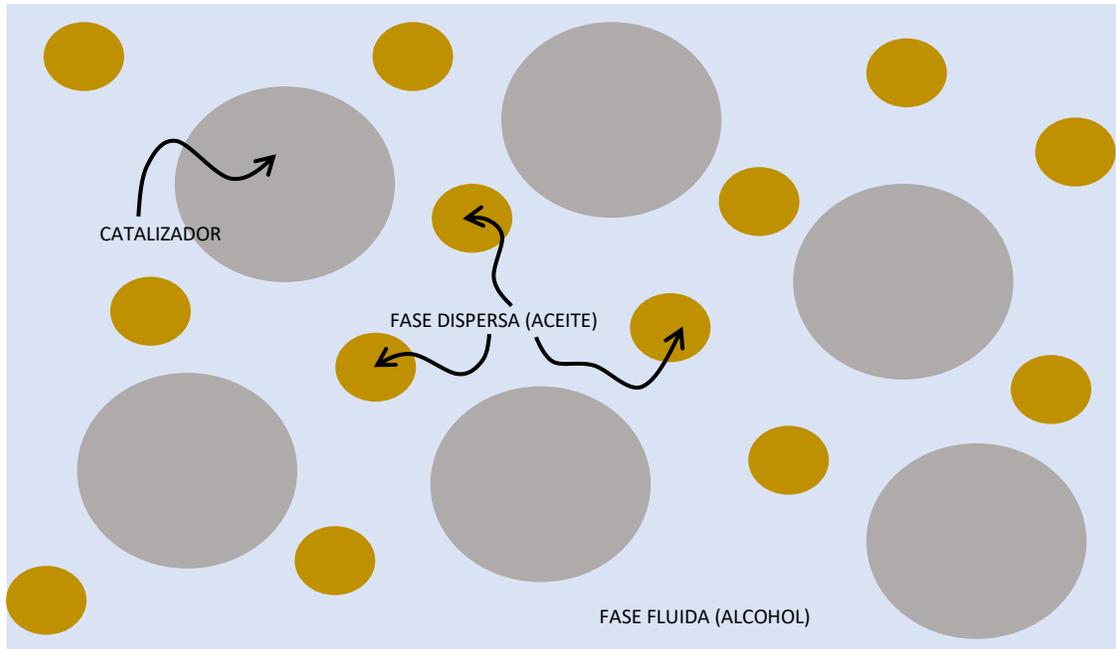


Figura 4.1.1. Sistema trifásico (líquido-líquido-sólido) de la reacción de transesterificación.

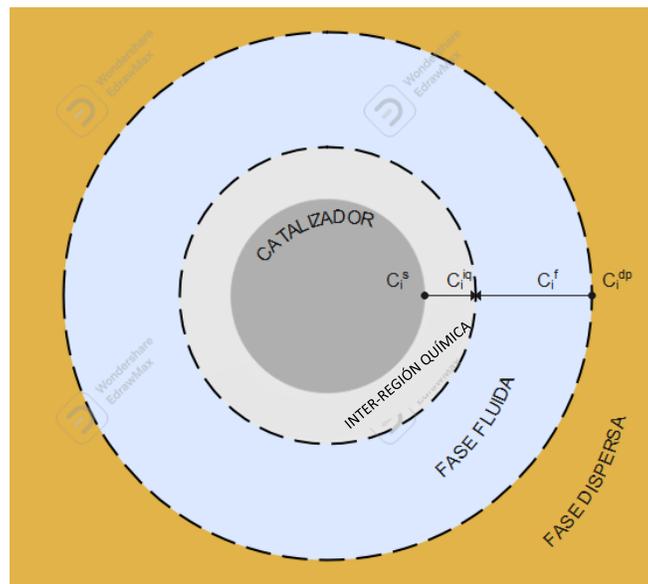


Figura 4.1.2. Transporte de las especies de reacción desde el seno de la mezcla a la superficie del catalizador.

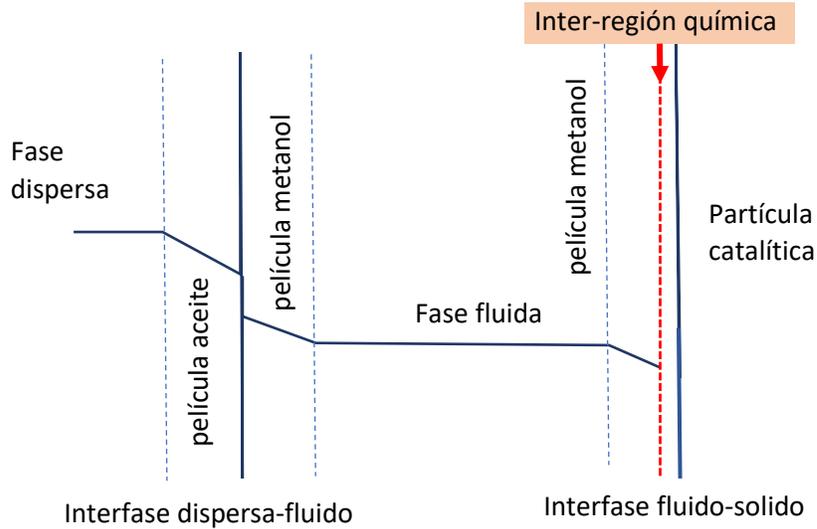


Figura 4.1.3. Resistencias a la transferencia de masa en el sistema trifásico (dispersa-fluido-sólido) (53).

Así, entonces las ecuaciones que describen al reactor de tres fases es un modelo heterogéneo [58], que es dado por las siguientes ecuaciones gobernantes para las distintas especies i que intervienen en cada fase dentro del reactor:

Fase dispersa:

$$\varepsilon_{dp} \frac{dC_i^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_i^{dp} - K_{pi} C_i^f) \quad (4.1.1)$$

Fase fluida:

$$\varepsilon_f \frac{dC_i^f}{dt} = \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_i^{dp} - K_{pi} C_i^f) - \varepsilon_s k_{sf} a_i (C_i^f - C_i^{iq}) \quad (4.1.2)$$

Fase sólida:

$$\varepsilon_s \frac{dC_i^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{sf} a_i (C_i^f - C_i^{iq}) + \rho_s \sum_{j=1}^N v_{i,j} r_j^k ; k: s \text{ o } iq \quad (4.1.3)$$

En las ecuaciones (4.1.1), (4.1.2) y (4.1.3), se consideran los coeficientes de partición de cada especie (K_{pi}) y los coeficientes de transferencia de masa Interfaciales: el transporte de la fase dispersa a la fluida ($k_{dpf} a_{dp}$) y el transporte de la fase fluida a la superficie sólida ($k_{sf} a_i$). El análisis dimensional del modelo puede encontrarse en el ANEXO E.

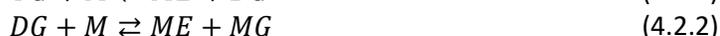
El modelo del reactor se obtiene al acoplar las ecuaciones. (4.1.1)(4.1.2)(4.1.3) con las Ecs. (4.2.4), (4.2.5), (4.2.6), (4.2.7) correspondientes expresiones de las velocidades de reacción desarrolladas para cada mecanismo propuesto. Estos modelos completos se encuentran en el ANEXO D y ANEXO F. Este conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) se resolvió utilizando subrutinas programadas para la solución de sistemas de ecuaciones no lineales (DVODE) y algoritmos matemáticos como el Rosenbrock y Levenberg- Marquard.

4.2 MODELO CINÉTICO

4.2.1 MECANISMO DE REACCIÓN

Antes de presentar los mecanismos de reacción propuestos para la transesterificación de triglicéridos sobre ZnO-Na₂ZrO₃, es importante mencionar que basados en información disponible en la literatura para materiales catalíticos de carácter básico, los pasos elementales sobre la adsorción de los diferentes reactantes y productos o la formación de especies intermediarias en superficie en los diferentes sitios activos ha sido difícil de caracterizar. Estudios de química cuántica o técnicas de caracterización avanzada podrían proporcionar la información para distinguir entre los diferentes tipos de sitios activos en la superficie del catalizador; sin embargo, tales datos no son disponibles en la literatura para catalizadores básicos del tipo ZnO-Na₂ZrO₃. Además, no hay estudios cinéticos para transesterificación de triglicéridos sobre ZnO-Na₂ZrO₃.

La reacción general de transesterificación de triglicéridos se compone de tres reacciones reversibles globales, de la Ecuación (4.2.1)-(4.2.3).



Los mecanismos de reacción discutidos en este trabajo se comprometen en ser consistentes con datos conocidos e interpretables de tal manera que los pasos de reacción fueron propuestos en términos de conocimientos teóricos sobre ingeniería de reacciones e información experimental disponible para la reacción. Como primer supuesto, se considera un solo tipo de sitio activo en la superficie del catalizador para todos los formalismos de reacción. El mecanismo basado en Eley-Rideal (ER) y el Inter-Metoxi (propuesto en esta investigación) consideran la adsorción del metanol en ese único sitio activo supuesto, tal como se observa en la Tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Mecanismo de reacción y ciclo catalítico considerado para el desarrollo del modelo cinético.

Pasos de reacción		σ_1	σ_2	σ_3
ER				
A1	$M_{iq} + * \rightleftharpoons M *$	1	1	1
A2	$M * \rightleftharpoons MTH *$	1	1	1

r1	$TG_{iq} + MTH * \rightleftharpoons ME_{iq} + DG_{iq} + *$	1	0	0
r2	$DG_{iq} + MTH * \rightleftharpoons ME_{iq} + MG_{iq} + *$	0	1	0
r3	$MG_{iq} + MTH * \rightleftharpoons ME_{iq} + G_{iq} + *$	0	0	1
Inter-Metoxi				
rA	$M_{iq} + * \rightleftharpoons M *$	1	1	1
rD1	$M * \rightleftharpoons H_{iq}^+ + MT_{iq}^- + *$	1	1	1
r1	$TG_{iq} + MT_{iq}^- \rightleftharpoons ME_{iq} + DG_{iq}^-$	1	0	0
r1i	$DG_{iq}^- + H_{iq}^+ \rightarrow DG_{iq}$	1	0	0
r2	$DG_{iq} + MT_{iq}^- \rightleftharpoons ME_{iq} + MG_{iq}^-$	0	1	0
r2i	$MG_{iq}^- + H_{iq}^+ \rightarrow MG_{iq}$	0	1	0
r3	$MG_{iq} + MT_{iq}^- \rightleftharpoons ME_{iq} + G_{iq}^-$	0	0	1
r3i	$G_{iq}^- + H_{iq}^+ \rightarrow G_{iq}$	0	0	1

Los mecanismos de la Tabla 4.2.1 incorporan los números de Horiuti, σ_j , correspondientes a la ecuación (4.2.1), (4.2.2) y (4.2.3), los cuales son utilizados para cuantificar el número de veces que cada paso de reacción debe ocurrir para completar un ciclo de reacción catalítica según las reacciones globales.

En el modelo basado en un formalismo mecanístico tipo Eley-Rideal (ER) se considera que, a) es el metanol la especie que se transporta hasta el sitio activo y se adsorbe en la superficie catalítica a un sitio activo disponible; b) El metanol adsorbido en el sitio activo, se transforma en una especie de metanol intermediario (MTH) conformado por el anión metóxido y protón hidrógeno ambos adsorbidos a la superficie ($MT^- * H^+$); y c) la molécula de triglicérido (TG) se transporta desde la fase dispersa hasta la inter-región química, para reaccionar con la especie MTH adsorbida.

El segundo mecanismo de reacción, propuesto en esta investigación, y nombrado Inter-Metoxi, considera que: a) el metanol adsorbido al sitio se desorbe en dos iones, el anión metóxido y el protón hidrógeno [57]; b) los iones interactúan débilmente con el sitio activo, los cuales permanecen presentes en la región inmediata a la superficie catalítica (inter región química, iq) debido a fuerzas de Van der Waals; c) el triglicérido se transporta desde la fase dispersa hasta la inter región química y no hasta la superficie catalítica, esto debido a su tamaño, reactividad y al impedimento estérico [59]; y d) ya que es posible encontrar moléculas de triglicérido por efecto de fuerzas del tipo Van der Waals en la iq, la transesterificación sucede entre el anión metóxido y el triglicérido en la iq.

La Figura 4.2.1 ilustra gráficamente como sucede el transporte, la interacción de las moléculas y la fase desde la cual cada una de ellas reacciona para el formalismo ER.

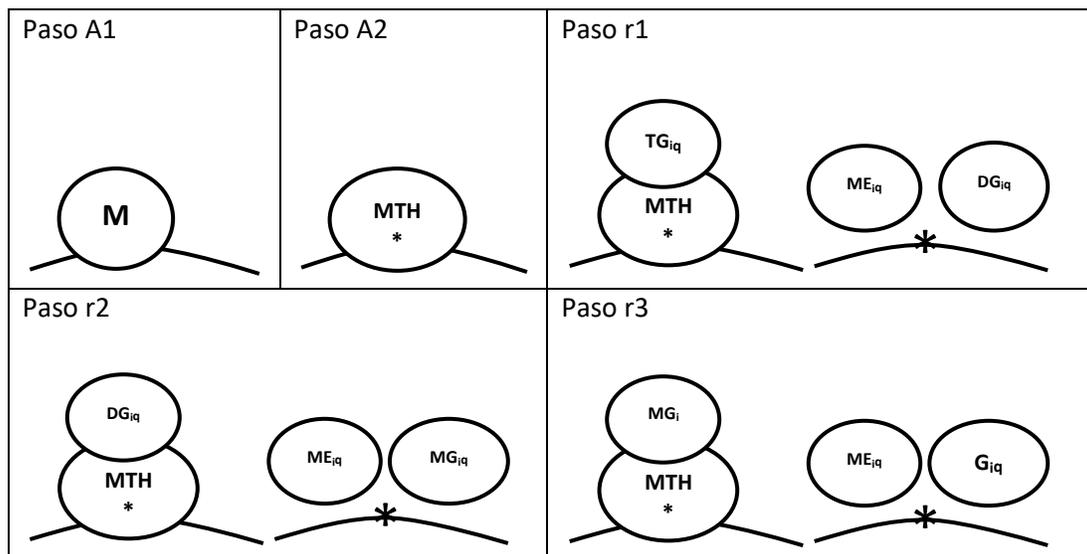


Figura 4.2.1. Descripción gráfica del mecanismo de reacción transesterificación ER.

El metanol se adsorbe al sitio activo y adherido en él se transforma en la especie MTH, que permanece adsorbida en el sitio. En el paso r1, el triglicérido se acerca hasta la especie MTH adsorbida y ocurre la reacción de transesterificación, paso del cual se desorben las moléculas de éster metílico (biodiésel) y diglicérido. El paso r2 y r3, corresponden a la reacción del diglicérido y monoglicérido acercándose a al MTH adsorbido, para desorberse en forma de éster metílico y glicerol, correspondientemente. Cada molécula de éster metílico producida regenera un sitio activo catalítico disponible, sobre el que podrá adsorberse metanol nuevamente.

La Figura 4.2.2 ejemplifica de forma gráfica la interacción y los pasos de reacción propuestos bajo el mecanismo Inter-Metoxi. El paso A1, corresponde a la adsorción del metanol al sitio catalítico activo. Posteriormente en el paso D1, interviene la química del catalizador y el metanol se desorbe en anión metóxido y protón hidrógeno en la región inmediata a la superficie catalítica, inter-región química (iq). El paso r1, que corresponde a la reacción de transesterificación sucede en la iq entre el anión metóxido y el triglicérido, donde se produce una molécula de éster metílico y un glicérido con carga negativa, ambos permanecen en la iq. En el paso r1i el anión de diglicérido reacciona con el protón de hidrógeno, y forma al diglicérido. Los pasos r2, r2i, r3 y r3i, siguen el mismo comportamiento que el paso r1 y r1i, pero ahora con las moléculas de diglicérido y monoglicérido, respectivamente, para la producción de tres moléculas de éster metílico y un glicerol.

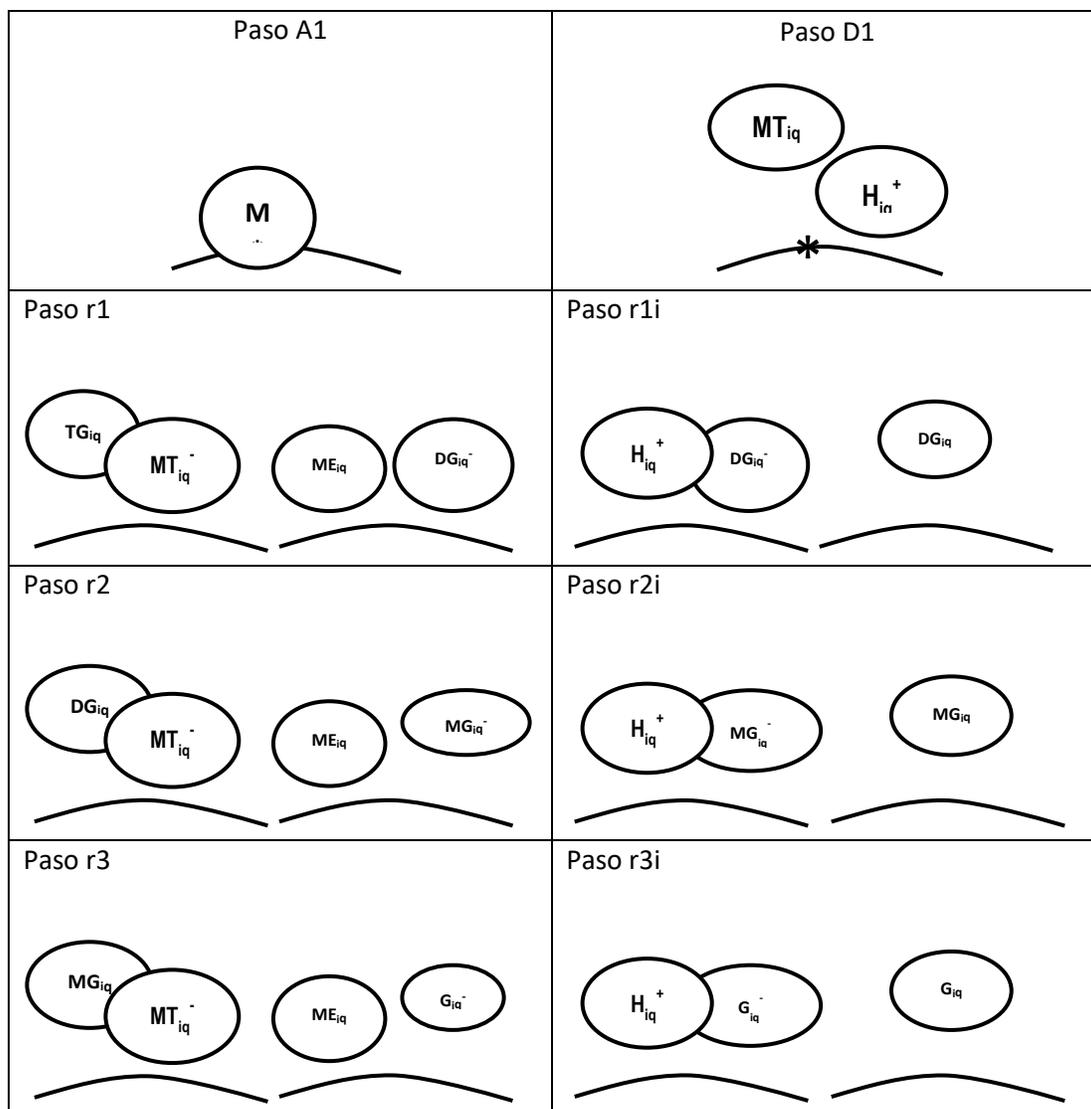


Figura 4.2.2. Descripción gráfica del mecanismo Inter-metoxi.

En el ANEXO , se encuentran las ecuaciones desarrolladas correspondientes al modelo del reactor acoplado al modelo cinético que se basa tanto en el mecanismo Eley-Rideal o Inter-Metoxi, y en el ANEXO F se presentan las ecuaciones de las velocidades de reacción para las especies participes en las propuestas de mecanismos de reacción.

4.2.2 VELOCIDAD DE REACCIÓN

Aplicando la teoría del campo medio y la ley de acción de masas para la propuesta de las ecuaciones de la velocidad de la reacción de cada paso j de la Tabla 4.2.1, tanto la adsorción/desorción y las reacciones en superficie, pueden expresarse:

$$r_j^k = \overrightarrow{k_j^k} \prod_i^n [i]^{v_{ij}} - \overleftarrow{k_j^k} \prod_i^n [l]^{v_{lj}} \quad (4.2.4)$$

Donde $\overrightarrow{k_j^k}$ y $\overleftarrow{k_j^k}$ son las constantes de velocidad hacia adelante y hacia atrás del paso j en la fase k donde está ocurriendo la reacción, respectivamente, $[i]$ y $[l]$ representan la concentración de las especies contenidas ya sea en la inter-región química o en el sitio activo para cada paso de reacción j . Y v_{ij} o v_{lj} son los coeficientes de reacción estequiométrica de las especies i o l del paso de reacción j , respectivamente. La combinación de todos los pasos de reacción individuales resulta en la velocidad total de producción del componente i :

$$R_i^K = \sum_{j=1}^N v_{ij} r_j^k; \quad (4.2.5)$$

para $i = TG, DG, MG, M, ME$ y G
 $k = s$ o iq
 $K = ER$ o IM

La concentración de las especies intermediarias adsorbidas se determinó aplicando la solución completa:

$$N_T \frac{d\theta_i}{dt} = \sum_{j=1}^N v_{ij} r_j^k; \quad \text{para } i = M \text{ y } MTH \quad (4.2.6)$$

donde el balance total de sitios, expresado en términos de fracción de sitios cubierta, corresponde a:

$$\sum_i^n \theta_i = 1 \quad (4.2.7)$$

Donde θ_i es la fracción de sitios adsorbidos de la especie i , v_{ij} es un coeficiente estequiométrico del componente i en el paso de reacción j , r_j^k es la velocidad de reacción donde la especie i aparece en el paso de reacción j en la fase k y N_T es la concentración total de sitios.

En el ANEXO F se pueden encontrar las velocidades de reacción desarrolladas para los dos diferentes mecanismos de reacción presentados en la Tabla 4.2.1. Estos modelos cinéticos fueron analizados en términos de su formalismo mecanístico y sus velocidades de reacción individuales para identificar el o los pasos de reacción determinantes de la velocidad.

4.3 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Los parámetros considerados en el modelo fueron estimados por minimización ponderada de la función objetivo, Ecuación (4.3.1), referido como $RSS(\beta)$, que es la suma de los cuadrados de los residuales entre datos observados y los experimentales.

$$RSS(\beta) = \sum_{m=1}^{n_{resp}} \sum_{n=1}^{n_{exp}} W_n (F_{m,n} - \hat{F}_{m,n})^2 \xrightarrow{\beta_1, \beta_2 \dots \beta_n} \min \quad (4.3.1)$$

Donde β es el vector de parámetros óptimo, n_{exp} es el número de experimentos independientes, n_{resp} es el número de respuestas, $F_{m,n}$ y $\hat{F}_{m,n}$ son la n –ésima respuesta para la m –ésima observación, observada y calculada, respectivamente, y W_n es el factor de peso asignado a la n –ésima respuesta. Los pesos son calculados como la diagonal de la matriz inversa de covarianza del error. La minimización inicial de la función objetivo, en el modelo de regresión se realiza utilizando el método de Rosenbrock [60] y, después se llaman a las subrutinas ODRPACK para ajustar los valores calculados a los valores experimentales [61]. Estas subrutinas pueden realizar regresiones de distancia ponderadas ortogonales y resolver problemas de mínimos cuadrados no lineales para modelos explícitos e implícitos que utilizan datos de respuesta múltiple con la implementación del método Levenberg-Marquardt [62].

Los parámetros se evalúan en términos de sus significados fisicoquímicos y estadísticos. La significancia estadística individual de los parámetros se evalúa mediante la prueba T, mientras que la importancia global de regresión se evalúa mediante la prueba F, el valor F correspondiente es la relación de la regresión de la suma de los cuadrados con los residuos de la suma de los cuadrados dividida con sus respectivos grados de libertad. La correlación entre pares de parámetros estimados se calcula a través de la correlación lineal de coeficientes binarios ($\rho_{i,j}$). Para valores absolutos de $\rho_{i,j}$ cercanos a 1 existe una fuerte relación lineal entre los parámetros estimados i y j . El ajuste entre las concentraciones calculadas y experimentales se compara usando los llamados diagramas de paridad.

La estrategia de estimación de parámetros estuvo basada en tomar de la literatura un vector inicial de los valores correspondientes de los parámetros cinéticos para la producción de biodiésel. Posteriormente se realizan simulaciones y se grafican los resultados de la solución de las ecuaciones diferenciales ordinarias, que resulta ser el cambio en la concentración de las especies observadas con respecto al tiempo, y se compararon los resultados calculados con los experimentales siguiendo el algoritmo de regresión establecido que incluye las pruebas estadísticas mencionadas anteriormente.

4.4 ESTUDIOS DE SENSIBILIDAD

Se realizó un estudio de sensibilidad para evaluar la respuesta del modelo del reactor a una variación de la relación molar metanol: aceite y los parámetros asociados con los términos de transporte interfacial entre la fase dispersa y fase fluida o la fase fluida y la fase sólida, esto con el objetivo de analizar su efecto en el comportamiento cinético en la reacción de transesterificación sobre el catalizador másico a base de el óxido de cinc con circonato de sodio. En la Tabla 4.4.1 se encuentran los parámetros y los rangos en los que se varió su valor para poder realizar el estudio de sensibilidad de modelo.

Tabla 4.4.1. Intervalo de los valores de los coeficientes de transporte y constante de partición que impactan en la transferencia de masa interfacial.

Parámetro		Nomenclatura	Valor
Coeficiente de transporte interfacial	Dispersa-fluida	$k_{dpf}a_{dp}$	0 – 463 h^{-1}
	Fluida-solida	$k_{fS}a_i$	0 – 38 h^{-1}
Coeficiente de partición del TG		K_{pTG}	0.01–10 $mmol_{TG}^{dp}mmol^{-1f}_{TG}$

En el caso de las simulaciones variando el coeficiente de transporte interfacial, en las dos interfases, de la fase dispersa-fluida y fluida-solida, se realizaron con la intención de evaluar el efecto de las resistencias de transferencia de masa interfacial en el comportamiento cinético de la reacción evaluando los dos modelos cinéticos propuestos.

Las simulaciones variando el coeficiente de partición del triglicérido pretende ejemplificar el escenario experimental en el que se varía la fuente de los triglicéridos o condiciones de operación como la temperatura que impactan en la partición de compuestos entre la fase orgánica y fluida, [63] .

Para evaluar el efecto la relación molar metanol: aceite ($CH_3OH: aceite$) en la conversión hacia ésteres metílicos y velocidad de la reacción, su valor varía entre 12:1 y 1:1. Estas simulaciones evalúan el efecto que tiene $CH_3OH: aceite$ en la estequiometría de las reacciones globales y en la velocidad de reacción de triglicérido ya que la presencia de una mayor cantidad de moléculas de metanol, se reflejaría en una formación favorable de especies metoxi en la superficie catalítica, lo que favorecería obtener una mayor conversión de triglicérido a ésteres metílicos. Las proporciones molares más altas de $CH_3OH: aceite$ deberían dar como resultado mayores conversiones de ésteres metílicos, aunque debe encontrarse la relación molar que lleva a una operación del reactor óptima donde se favorezca la estequiometría de las reacciones, las velocidades de reacción y donde se minimicen limitaciones estereoquímicas o al transporte interfacial [6].

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ANÁLISIS CINÉTICO

En esta sección se detallan los resultados obtenidos de la resolución de los modelos cinéticos para ambos mecanismos de reacción propuestos, Eley-Rideal (ER) e Inter-Metoxi. Los parámetros cinéticos tienen que evaluarse desde una perspectiva cinética y estadística. Los modelos cinéticos deben capturar adecuadamente el mecanismo de reacción que ocurre durante la transesterificación catalítica de triglicéridos sobre un material de naturaleza básica. Además, la regresión y los parámetros cinéticos deben ser estadísticamente significativos y tener sentido fenomenológico para verificar la confiabilidad del modelo.

5.1.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO: MODELO Y PARÁMETROS.

La Figura 5.1.1 muestra los diagramas de paridad para los dos modelos cinéticos basados en los dos formalismos propuestos en este estudio: ER e Inter-Metoxi. Se utilizan para comparar las concentraciones calculadas mediante el modelo con las observaciones experimentales de todas las especies que se observan en el reactor, ya sea en estado estacionario o transitorio. Para el ajuste entre el modelo cinético y los datos experimentales, se utilizó un conjunto de 51 observaciones considerando cuatro respuestas: triglicérido (TG), metanol (M), éster metílico (ME) y glicerol (G), para estimar 10 y 13 parámetros cinéticos en el modelo ER e Inter-Metoxi, respectivamente. Se puede apreciar que ambos modelos describen las observaciones. El modelo cinético basado en el mecanismo Inter-Metoxi (Figura 5.1.1b) es capaz de adaptarse a las observaciones dentro de un margen de error del 10% y describe mejor, desde un punto de vista estadístico, la mayoría de los datos experimentales. Se evalúa estadísticamente el valor de los parámetros estimados para corroborar que los parámetros correspondientes también son confiables.

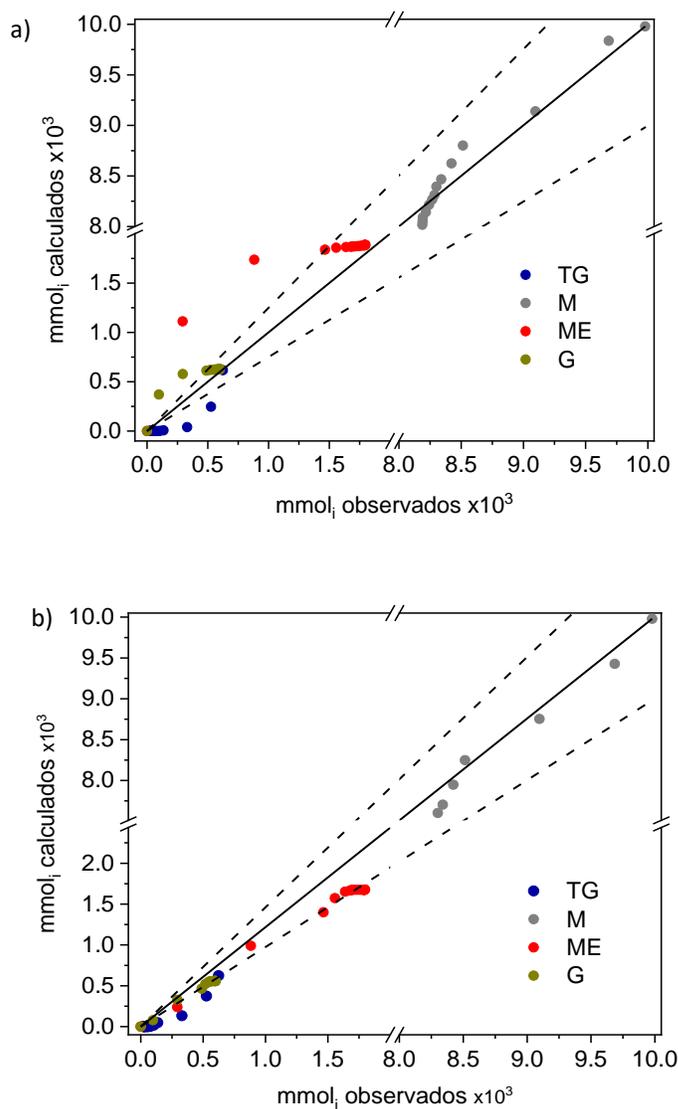


Figura 5.1.1. Diagrama de paridad que compara las concentraciones de las especies TG, M, ME Y G, triglicérido, metanol, éster metílico y glicerol experimental a la salida del reactor con los calculados para los dos modelos cinéticos: a) ER y b) Inter-metoxi. Las líneas discontinuas representan una desviación de 10%.

Para evaluar la significancia global de regresión, se determinó el valor de F (F-value) para ambos formalismos, ER e Inter-Metoxi, obteniendo valores de 4004 y 1937, respectivamente. Ambos modelos presentaron un F-value mayor al valor tabulado de F: 2.85 para ER y 2.79 para Inter-Metoxi, lo que indica que ambas regresiones son estadísticamente significativas. La significancia estadística individual de los parámetros se evaluó mediante el valor de T (T-value). En este caso, cada parámetro debe tener un valor mayor al valor tabulado de T (1.98) para considerarse confiable y tener un intervalo de confianza adecuado. Los resultados de la estimación de parámetros para los

modelos ER e Inter-Metoxi se resumen en la Tabla 5.1.1 y la Tabla 5.1.2, respectivamente. El mecanismo de reacción Inter-Metoxi requiere la estimación de tres parámetros cinéticos adicionales, correspondientes a las constantes de velocidad de las reacciones irreversibles r_{1i}^{iq} , r_{2i}^{iq} y r_{3i}^{iq} , en las cuales reaccionan los iones de diglicérido, monoglicérido y glicerol.

Tabla 5.1.1. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95% del modelo ER utilizado para describir la transesterificación de TG sobre el catalizador másico ZnO-Na₂ZrO₃.

Parámetro	Valor estimado	Valor-T	Intervalo de confianza
$\overrightarrow{k_{A1}^s}, L\text{ mmol}^{-1}h^{-1}$	2.45×10^0	4.33×10^1	$\pm 1.12 \times 10^{-1}$
$\overleftarrow{k_{A1}^s}, h^{-1}$	4.05×10^1	1.46×10^1	$\pm 5.47 \times 10^0$
$\overrightarrow{k_{A2}^s}, h^{-1}$	1.41×10^3	2.57×10^0	$\pm 1.08 \times 10^3$
$\overleftarrow{k_{A2}^s}, h^{-1}$	1.55×10^{-4}	2.26×10^{-1}	$\pm 1.35 \times 10^{-3}$
$\overrightarrow{k_1^s}, L\text{ mmol}^{-1}h^{-1}$	3.66×10^1	1.20×10^0	$\pm 6.05 \times 10^1$
$\overleftarrow{k_1^s}, L^2\text{ mmol}^{-2}h^{-1}$	1.55×10^{-7}	5.78×10^{-1}	$\pm 5.32 \times 10^{-7}$
$\overrightarrow{k_2^s}, L\text{ mmol}^{-1}h^{-1}$	3.34×10^1	3.57×10^1	$\pm 1.85 \times 10^0$
$\overleftarrow{k_2^s}, L^2\text{ mmol}^{-2}h^{-1}$	1.34×10^{-3}	3.15×10^{-1}	$\pm 8.40 \times 10^{-3}$
$\overrightarrow{k_3^s}, L\text{ mmol}^{-1}h^{-1}$	1.75×10^1	4.51×10^0	$\pm 7.66 \times 10^0$
$\overleftarrow{k_3^s}, L^2\text{ mmol}^{-2}h^{-1}$	3.22×10^{-2}	1.92×10^{-1}	$\pm 3.31 \times 10^{-1}$

Tabla 5.1.2. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95% del modelo Inter-Metoxi utilizado para describir la transesterificación de TG sobre el catalizador ZnO-Na₂ZrO₃.

Parámetro	Valor estimado	Valor-T	Intervalo de confianza
$\overrightarrow{k_A^s}, L\text{ mmol}^{-1}h^{-1}$	1.40×10^0	1.31×10^1	$\pm 2.12 \times 10^{-1}$
$\overleftarrow{k_A^s}, h^{-1}$	1.76×10^3	1.88×10^4	$\pm 1.86 \times 10^{-1}$
$\overrightarrow{k_{D1}^s}, h^{-1}$	6.71×10^2	3.18×10^1	$\pm 4.18 \times 10^1$
$\overleftarrow{k_{D1}^s}, h^{-1}$	2.38×10^{-4}	9.26×10^0	$\pm 5.09 \times 10^{-5}$
$\overrightarrow{k_1^{iq}}, L\text{ mmol}^{-1}h^{-1}$	7.24×10^0	1.00×10^1	$\pm 1.43 \times 10^0$
$\overleftarrow{k_1^{iq}}, L^2\text{ mmol}^{-2}h^{-1}$	1.38×10^{-6}	3.91×10^1	$\pm 6.99 \times 10^{-8}$

$\overrightarrow{k_{1i}^{iq}}, L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	2.88×10^0	3.74×10^1	$\pm 1.53 \times 10^{-1}$
$\overrightarrow{k_2^{iq}}, L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	4.14×10^0	4.09×10^1	$\pm 2.00 \times 10^{-1}$
$\overleftarrow{k_2^{iq}}, L^2 \text{ mmol}^{-2} \text{ h}^{-1}$	4.60×10^{-12}	2.91×10^3	$\pm 3.13 \times 10^{-15}$
$\overrightarrow{k_{2i}^{iq}}, L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	2.22×10^0	6.77×10^1	$\pm 6.50 \times 10^{-2}$
$\overrightarrow{k_3^{iq}}, L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	1.20×10^0	6.49×10^0	$\pm 3.66 \times 10^{-1}$
$\overleftarrow{k_3^{iq}}, L^2 \text{ mmol}^{-2} \text{ h}^{-1}$	1.06×10^{-3}	1.17×10^1	$\pm 1.79 \times 10^{-4}$
$\overrightarrow{k_{3i}^{iq}}, L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	8.93×10^{-1}	1.05×10^1	$\pm 1.69 \times 10^{-1}$

Se puede observar que, en ambas tablas, las constantes cinéticas de reacción más pequeñas corresponden a las reacciones inversas ($\overleftarrow{k_{A2}^s}, \overleftarrow{k_1^s}, \overleftarrow{k_2^s}, \overleftarrow{k_3^s}, \overleftarrow{k_{D1}^s}, \overleftarrow{k_1^{iq}}, \overleftarrow{k_2^{iq}}, \overleftarrow{k_3^{iq}}$). En el caso de la Tabla 5.1.1, modelo ER, la constante de velocidad más pequeña corresponde a $\overleftarrow{k_1^s}$, que se socia con la reacción inversa de r_1^s , la cual involucra la reacción del éster metílico y el diglicérido con el sitio activo para formar al triglicérido y al metanol adsorbido en el sitio. Se observa que cuatro de sus parámetros no cumplen con el criterio de significancia estadística, $\overleftarrow{k_{A2}^s}, \overleftarrow{k_1^s}, \overleftarrow{k_2^s}, \overleftarrow{k_3^s}$. Todos ellos corresponden a las constantes de velocidad inversas de las reacciones de transformación del metanol adsorbido y a la reacción entre el TG, DG y MG con la especie MTH.

En la Tabla 5.1.2, se puede observar que todos los parámetros del modelo Inter-Metoxi son estadísticamente significativos, ya que el valor de T (T-value) para cada parámetro es mayor al valor tabulado de T (1.98). La constante de velocidad más pequeña corresponde al paso de reacción $r_2^{iq}, \overleftarrow{k_2^{iq}}$, que es la constante de velocidad de la reacción inversa (disociación) del segundo éster metílico formado y el anión de monoglicérido, para formar diglicérido y el anión metóxido desorbido en la inter-región química.

También se evaluó la correlación que existe entre los parámetros cinéticos estimados utilizando los coeficientes de correlación lineal binaria ($\rho_{i,j}$). Se procuró que el valor absoluto de las correlaciones fuera menor a 0.8 para considerar los parámetros confiables. En la Tabla 5.1.3 se muestra la correlación binaria entre los parámetros cinéticos del modelo ER, que cuenta con 10 parámetros. Por otro lado, en la Tabla 5.1.4 se presenta el modelo Inter-Metoxi, que consta de 13 parámetros cinéticos correspondientes a las constantes de la velocidad de los pasos de reacción.

Tabla 5.1.3. Matriz de coeficientes de correlación binaria determinada por regresión a los datos experimentales para el modelo ER.

	$\overrightarrow{k_{A1}^s}$	$\overleftarrow{k_{A1}^s}$	$\overrightarrow{k_{A2}^s}$	$\overleftarrow{k_{A2}^s}$	$\overrightarrow{k_1^s}$	$\overleftarrow{k_1^s}$	$\overrightarrow{k_2^s}$	$\overleftarrow{k_2^s}$	$\overrightarrow{k_3^s}$	$\overleftarrow{k_3^s}$
$\overrightarrow{k_{A1}^s}$	1	0.04	-0.05	0.07	-0.07	-0.05	0.07	0.03	0.07	0.04
$\overleftarrow{k_{A1}^s}$	0.04	1	-0.01	0.72	0.00	-0.92	0.00	0.87	0.00	0.92
$\overrightarrow{k_{A2}^s}$	-0.05	-0.01	1	0.07	0.02	-0.06	-0.02	-0.10	-0.03	-0.03
$\overleftarrow{k_{A2}^s}$	0.07	0.72	0.07	1	-0.63	-0.83	0.61	0.63	0.62	0.75
$\overrightarrow{k_1^s}$	-0.07	0.00	0.02	-0.63	1	0.09	-0.97	0.15	-0.99	0.02
$\overleftarrow{k_1^s}$	-0.05	-0.92	-0.06	-0.83	0.09	1	-0.08	-0.91	-0.08	-0.98
$\overrightarrow{k_2^s}$	0.07	0.00	-0.02	0.61	-0.97	-0.08	1	-0.15	0.92	-0.01
$\overleftarrow{k_2^s}$	0.03	0.87	-0.10	0.63	0.15	-0.91	-0.15	1	-0.15	0.89
$\overrightarrow{k_3^s}$	0.07	0.00	-0.03	0.62	-0.99	-0.08	0.92	-0.15	1	-0.01
$\overleftarrow{k_3^s}$	0.04	0.92	-0.03	0.75	0.02	-0.98	-0.01	0.89	-0.01	1

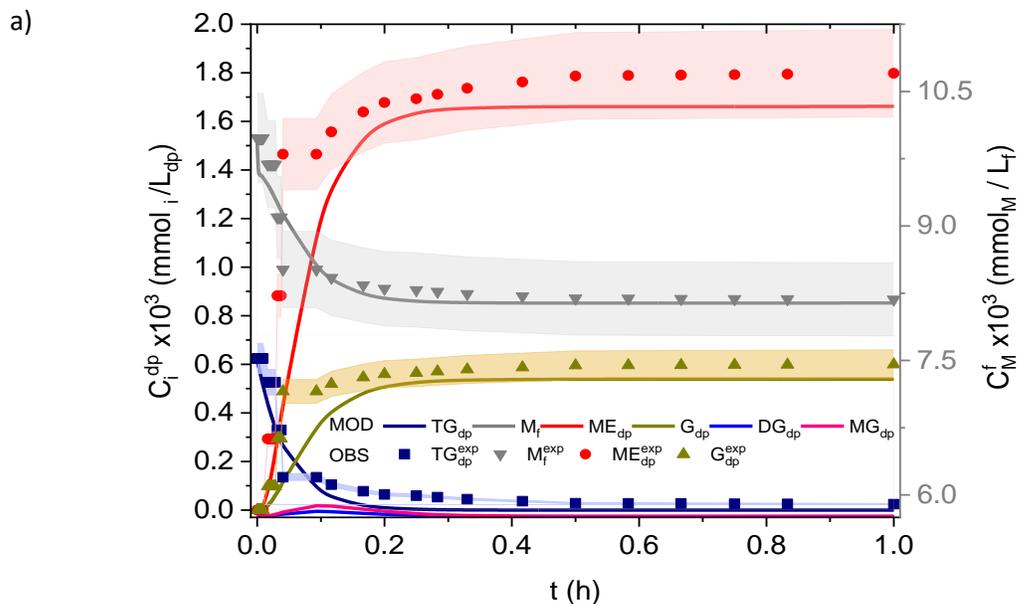
Tabla 5.1.4. Matriz de coeficientes de correlación binaria determinada por regresión a los datos experimentales para el modelo Inter-Metoxi.

	$\overrightarrow{k_A^s}$	$\overleftarrow{k_A^s}$	$\overrightarrow{k_{D1}^s}$	$\overleftarrow{k_{D1}^s}$	$\overrightarrow{k_1^{iq}}$	$\overleftarrow{k_1^{iq}}$	$\overrightarrow{k_{1u}^{iq}}$	$\overleftarrow{k_2^{iq}}$	$\overrightarrow{k_2^{iq}}$	$\overleftarrow{k_{2u}^{iq}}$	$\overrightarrow{k_3^{iq}}$	$\overleftarrow{k_3^{iq}}$	$\overrightarrow{k_{3u}^{iq}}$
$\overrightarrow{k_A^s}$	1	-0.61	0.48	0.13	0.60	-0.42	-0.31	-0.48	-0.19	0.33	0.12	-0.14	0.42
$\overleftarrow{k_A^s}$	-0.61	1	-0.17	0.00	-0.46	0.24	0.29	0.02	0.45	-0.28	-0.36	0.13	-0.55
$\overrightarrow{k_{D1}^s}$	0.48	-0.17	1	0.48	0.17	-0.32	-0.70	-0.63	-0.20	0.01	0.03	-0.35	0.34
$\overleftarrow{k_{D1}^s}$	0.13	0.00	0.48	1	0.08	0.12	-0.26	-0.34	-0.12	-0.15	0.36	0.45	0.33
$\overrightarrow{k_1^{iq}}$	0.60	-0.46	0.17	0.08	1	-0.26	0.00	-0.29	-0.02	0.27	0.12	-0.04	0.18
$\overleftarrow{k_1^{iq}}$	-0.42	0.24	-0.32	0.12	-0.26	1	0.27	0.18	0.02	-0.19	0.13	0.30	0.05
$\overrightarrow{k_{1u}^{iq}}$	-0.31	0.29	-0.70	-0.26	0.00	0.27	1	-0.09	0.14	-0.04	0.09	0.46	-0.22
$\overleftarrow{k_2^{iq}}$	-0.48	0.02	-0.63	-0.34	-0.29	0.18	-0.09	1	0.14	-0.05	-0.13	0.02	-0.27
$\overrightarrow{k_2^{iq}}$	-0.19	0.45	-0.20	-0.12	-0.02	0.02	0.14	0.14	1	0.12	-0.48	-0.01	-0.53
$\overleftarrow{k_{2u}^{iq}}$	0.33	-0.28	0.01	-0.15	0.27	-0.19	-0.04	-0.05	0.12	1	-0.16	-0.33	-0.05
$\overrightarrow{k_3^{iq}}$	0.12	-0.36	0.03	0.36	0.12	0.13	0.09	-0.13	-0.48	-0.16	1	0.46	0.88
$\overleftarrow{k_3^{iq}}$	-0.14	0.13	-0.35	0.45	-0.04	0.30	0.46	0.02	-0.01	-0.33	0.46	1	0.11
$\overrightarrow{k_{3u}^{iq}}$	0.42	-0.55	0.34	0.33	0.18	0.05	-0.22	-0.27	-0.53	-0.05	0.88	0.11	1

De acuerdo con la Tabla 5.1.3, se identificaron diez pares de parámetros altamente correlacionados con valores de correlación ($\rho_{i,j}$) mayores o iguales a 0.8, los cuales están resaltados en color naranja. Además, se encontraron tres pares de parámetros correlacionados de manera moderada, con valores de correlación $0.5 \geq \rho_{i,j} \leq 0.8$, los cuales están resaltados en color azul. Por otro lado, en la Tabla 5.1.4 se observa que sólo hay siete pares de parámetros correlacionados de manera moderada. Esto indica que existe una buena confianza estadística entre los parámetros correspondientes al modelo Inter-Metoxi.

5.1.2 PREDICCIONES DEL MODELO DEL REACTOR.

Con los modelos del reactor considerando los parámetros cinéticos estimados, se calculó el cambio de la concentración en el tiempo de las especies observables tanto en la fase fluida como en la fase dispersa. En la Figura 5.1.2 se muestra la capacidad de predicción de los modelos utilizando los dos formalismos cinéticos: ER (Figura 5.1.2a) e Inter-Metoxi (Figura 5.1.2b). El área sombreada representa el error experimental para cada una de las especies cuantificadas durante la operación del reactor. Ambos formalismos cinéticos describen adecuadamente el comportamiento observado en el reactor. Al analizar el cambio en la concentración calculada de todas las especies que participan en los distintos pasos del mecanismo de reacción (TG, M, ME, DG, MG, y G), se encontraron tendencias similares de consumo y producción, e incluso la magnitud de las concentraciones es similar. En ANEXO I se presentan resultados complementarios que concuerdan con los resultados observados en la Figura 5.1.2. En todas las figuras, el subíndice en las leyendas indica la fase en la que se encuentra cada especie, es decir, dp para dispersa, f para fluida e iq para inter-región química.



b)

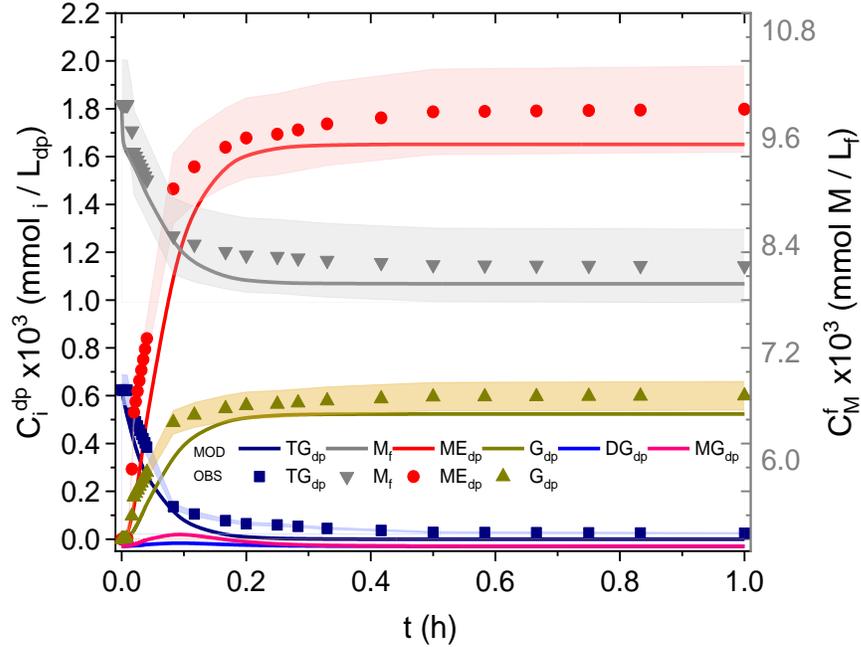


Figura 5.1.2. Cambio en la concentración con respecto al tiempo de las especies (TG=triglicérido, ME= ésteres metílicos, G=glicerol, DG= diglicérido, MG=monoglicérido en fase dispersa, y M=metanol, en fase fluida), obtenido mediante la solución del modelo (líneas continuas) y datos experimentales [9] (símbolos: a) ER y b) Inter-Metoxi.

Al analizar las predicciones tanto de la Figura 5.1.2 como aquéllas del ANEXO I, se identifica que en los primeros minutos de reacción hay un aumento en la concentración de TG en la fase fluida, como se muestra en la Figura A 15. Esto se debe al transporte de esta especie desde la fase dispersa a la fluida. Se observa un máximo en la concentración de TG aproximadamente a las 0.05 h , que coincide con el tiempo en el que se registra la mayor concentración de sitios de metanol adsorbido (ver Figura 5.1.5a). Después de este punto, la concentración de TG comienza a disminuir como consecuencia del transporte a la inter-región química cercana al catalizador donde el TG reacciona de acuerdo con el mecanismo ER o Inter-Metoxi. También se observa un rápido aumento en la concentración de metanol en la inter-región química poco después de iniciada la reacción. Esto indica que se han minimizaron las resistencias a la transferencia de metanol de la fase fluida a la fase sólida, Figura A 15. Los dos productos principales de reacción fueron el éster metílico (ME) y el glicerol (G), los cuales no presentan resistencias interfaciales para transportarse de la i_q a la fase fluida.

En las siguientes figuras, se muestra el cambio en la concentración con respecto al tiempo de las especies intermediarias, las que no es posible identificar experimentalmente y de las cuales el modelo describe su comportamiento. La Figura 5.1.3 presenta los perfiles de concentración del DG y MG . En el caso de la Figura 5.1.3a correspondiente al modelo ER, y en comparación con la Figura 5.1.3b que representa el formalismo Inter-Metoxi, se observa que ambos formalismos cinéticos

predicen tendencias similares en la producción y consumo de las especies químicas en las fases fluida (f), dispersa (dp) e inter-región química (iq). Sin embargo, se observa que la concentración de DG y MG es menor en el formalismo Inter-Metoxi en comparación con el modelo ER. Esto sugiere que en el formalismo Inter-Metoxi se producen menos especies intermedias, ya que reaccionan con mayor velocidad con los iones metoxi presente en la iq, lo que conduce a una mayor producción de ésteres metílicos (biodiésel), como se observa en los experimentos [9]. Ambos DG y MG, se observa que una vez generados en la iq, se transportan a la fase fluida y posteriormente a la fase dispersa. Sin embargo, debido a su rápida reacción y conversión en otros productos, no se encuentran en altas concentraciones la fase dispersa. Después de aproximadamente 0.4 h, estas especies se consumen totalmente o presentan concentraciones insignificantes, como se ha presentado en otros trabajos científicos [64,65] Esto indica que los DG y MG se consumen rápidamente en el proceso de reacción o se convierten en productos finales, como los ésteres etílicos (biodiésel).

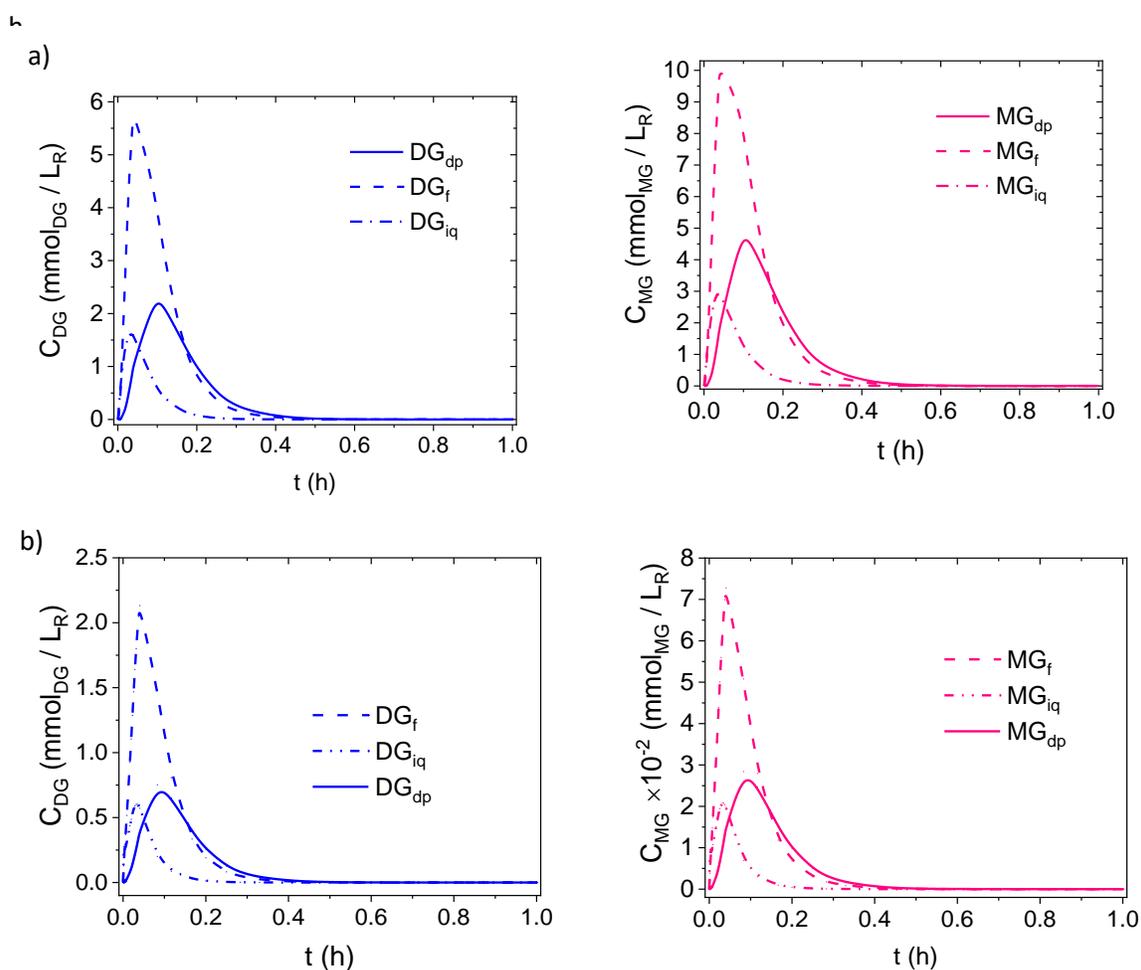


Figura 5.1.3. Cambio en la concentración de DG y MG en cada fase, dispersa (dp), fluida (f) e inter-región química (iq) con respecto al tiempo: a) ER y b) Inter-Metoxi.

Con el objetivo de evaluar la capacidad del mecanismo de reacción Inter-Metoxi describiendo la primer clase de experimentos, en la Figura 5.1.4 se presenta la comparación entre las predicciones

del modelo del reactor utilizando el mecanismo de reacción Inter-Metoxi y datos observados en estado estacionario (primer clase de experimentos) para diferentes condiciones de operación. En estos, se mantuvo la velocidad de agitación constante en 450 rpm, mientras que se varió la cantidad del catalizador en porcentaje peso de aceite y la relación molar metanol: aceite, según se muestra en la Tabla 5.1.5.

Tabla 5.1.5. Condiciones de operación para cada experimento realizado a 450 rpm.

Experimento	Cantidad del catalizador (%peso)	Relación molar metanol: aceite
1	10	16
2	1	16
3	5.5	9.5
4	10	3
5	1	3

Se observa que en los experimentos realizados con mayor porcentaje de catalizador y mayor relación metanol: aceite (experimentos 1 a 3), el modelo del reactor logra describir de manera adecuada los datos observados. Sin embargo, en los experimentos con bajas relaciones molares metanol: aceite, especialmente cuando se utiliza la menor cantidad del catalizador, la predicción del modelo no concuerda con los datos experimentales.

En particular, se destaca que con la relación molar de 3:1 se predice una mayor producción de ésteres metílicos (biodiésel) comparado con lo observado experimentalmente, incluso cuando la cantidad del catalizador disminuye del 10% a 1% peso. Esta relación molar cumple con la relación estequiométrica necesaria en la reacción global de transesterificación. Estos resultados sugieren que el modelo no es capaz de describir adecuadamente los experimentos realizados en estado estacionario, e indican la necesidad de revisar y mejorar el modelo para lograr una mejor descripción de los datos experimentales con bajas relaciones molares y cantidades menores de catalizador.

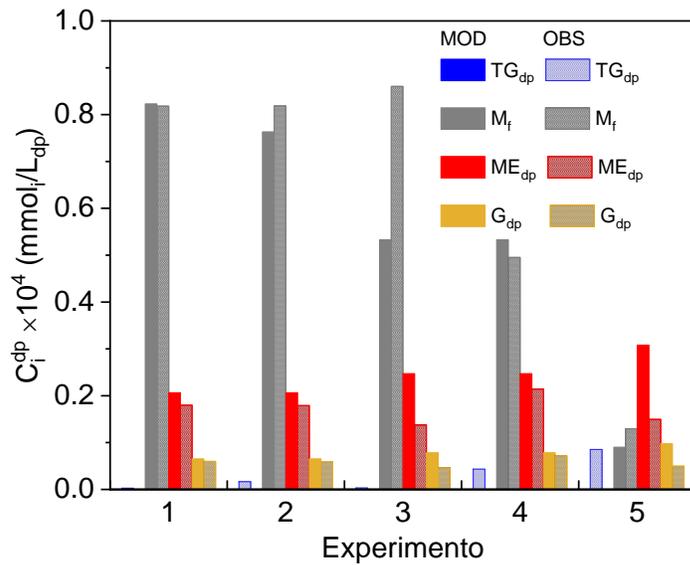


Figura 5.1.4. Predicción del cambio en la concentración de las especies en el estado estacionario para cinco experimentos bajo condiciones de operación diferentes: 10% peso y 16:1, 1er exp; 1% peso y 16:1, 2do exp; 5.5% peso y 9.5:1, 3er exp; 10% peso y 3:1, 4to exp; 1% peso y 3:1, 5to exp, del mecanismo de reacción Inter-Metoxi.

En la Figura 5.1.5 se muestra el comportamiento del catalizador en términos de la fracción adsorbida por cada especie y las especies formadas en la superficie catalítica.

En el caso del mecanismo ER (Figura 5.1.5a), al comienzo de la reacción, todos los sitios activos del catalizador están disponibles ($\theta = 1$). A medida que la reacción avanza, el metanol de la fase fluida se transporta hacia la superficie del catalizador sin limitaciones y se adsorbe en los sitios activos (θ_M). Esta especie adsorbida (θ_M) se convierte en la especie MTH adsorbida (θ_{MTH}) mediante interacciones con el sitio activo del catalizador. Conforme disminuye la fracción de metanol adsorbido θ_M , la fracción de MTH adsorbido θ_{MTH} aumenta, lo que implica una disminución significativa en la concentración de sitios activos disponibles a lo largo de la reacción.

En cuanto al mecanismo Inter-Metoxi (Figura 5.1.5b), el metanol se adsorbe rápidamente en la superficie del catalizador segundos después de iniciada la reacción. Aproximadamente a las 0.003 h, se observa que el metanol ha cubierto alrededor del 85% de la superficie catalítica, lo cual está disponible para formar los aniones metóxido y protones hidrógeno. Estos iones son responsables de las reacciones de transesterificación.

Estas observaciones demuestran las diferencias en la cobertura de la superficie catalítica y las especies adsorbidas en cada formalismo mecanístico. En el mecanismo ER, la especie MTH adsorbida es la protagonista, mientras que en el mecanismo Inter-Metoxi, es el metanol adsorbido el que juega un papel central en la formación del anión metóxido

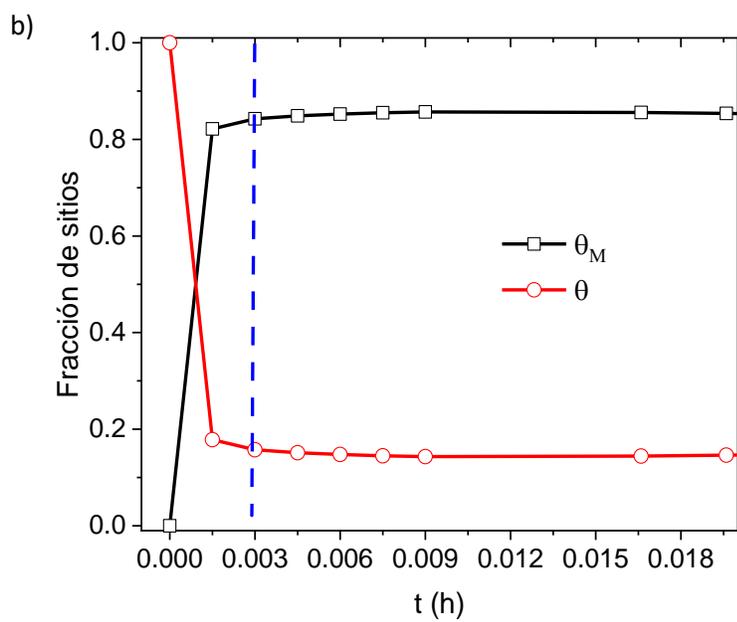
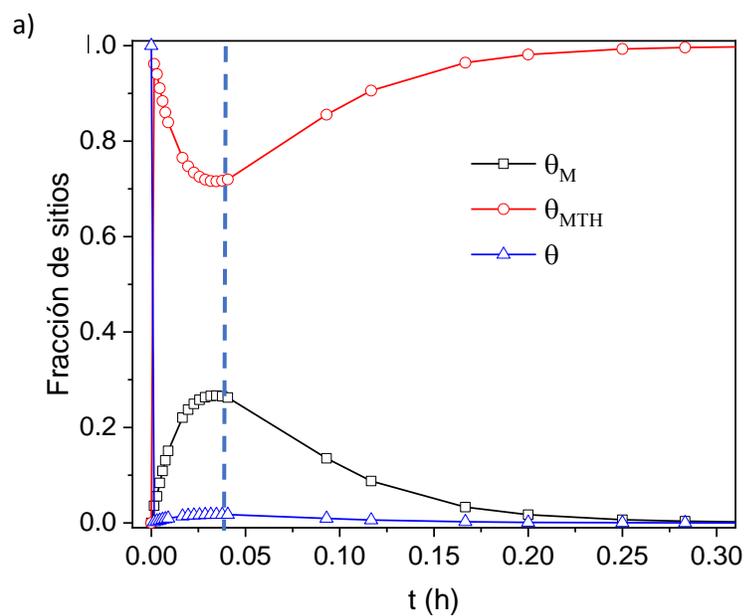


Figura 5.1.5. Cambio en la concentración del número de sitios de las especies adsorbidas y sitios activos disponibles (θ_M , θ_{MTH} , θ_*) con respecto al tiempo, calculadas por solución del modelo: a) ER y b) Inter-Metoxi.

5.1.2.1 VELOCIDADES DE REACCIÓN

En esta sección se calculan las velocidades de los pasos de reacción para cada mecanismo propuesto, con el objetivo de determinar cuáles son los pasos que limitan la velocidad de las reacciones globales durante la transesterificación. La Figura 5.1.6 presenta las velocidades de reacción de cada paso considerado en el mecanismo de la reacción para el formalismo ER e Inter-Metoxi.

Para el formalismo ER, en la Figura 5.1.6 se observa que la velocidad adsorción de metanol (r_{A1}^S) es la más rápida de todas (r_{A2}^S , r_1^S , r_2^S , r_3^S) durante la transesterificación, siendo hasta dos veces mayor a las 0.03 h, momento en el que se tiene la mayor fracción de sitios con metanol adsorbido (ver la Figura 5.1.5) y donde se produce ME sin limitaciones al transporte, como se observa en la Figura 5.1.2. El resto de las velocidades de los distintos pasos de reacción se encuentra dentro de ordenes de magnitud similares, siguiendo la tendencia: $r_{A1}^S > r_1^S > r_2^S > r_{A2}^S > r_3^S$, donde: r_{A1}^S , r_{A2}^S , r_1^S , r_2^S , r_3^S se asocian, de acuerdo con la Tabla 4.2.1, con la adsorción de metanol en el sitio activo, la formación de la especie MTH adsorbida, la reacción entre el triglicérido y la especie MTH adsorbida, la reacción entre diglicérido y la especie MTH adsorbida, y la reacción del monoglicérido con la especie MTH adsorbida, respectivamente. Al comparar estos resultados de velocidad de reacción con los de la literatura [40], se observa que para la reacción estudiada no es posible seguir la aproximación de pseudo-equilibrio, ya que ninguna velocidad de reacción es lo suficientemente rápida como para que su valor sea cero, o que el paso de adsorción de metanol controle el comportamiento cinético de la transesterificación. Por lo tanto, nos vimos obligados a desarrollar la solución completa, como se realizó en esta investigación, la cual cuestiona las aproximaciones e hipótesis sobre las velocidades de reacción que se han seguido en la literatura.

Para el formalismo Inter-Metoxi, ver Figura 5.1.6b, se observa que las velocidades más altas están asociadas con la adsorción del metanol en el sitio activo (r_A^S) y su posterior transformación y desorción en anión metóxido y protón hidrógeno (r_{D1}^S). La tendencia que siguen estas velocidades de reacción (r_A^S y r_{D1}^S) indica que al inicio de la reacción, la adsorción de metanol y la desorción del anión metóxido son muy rápidas. Luego, su velocidad de generación disminuye hasta alcanzar un mínimo en un determinado tiempo de reacción, para luego aumentar de nuevo y seguir los mismos ordenes de magnitud y tendencia que el resto de las velocidades de reacción: r_1^{iq} , r_{1i}^{iq} , r_2^{iq} , r_{2i}^{iq} , r_3^{iq} , r_{3i}^{iq} , de acuerdo al mecanismo de reacción presentado en la Tabla 4.2.1. La disminución de las velocidades r_A^S y r_{D1}^S podría asociarse al metanol adsorbido en la superficie, ya que a partir de éste se forman dos especies iónicas en la inter-región química (iq) que posteriormente reaccionan con los triglicéridos que se transportan de la fase dispersa a la inter-región química. Las velocidades de transesterificación entre anión metóxido y glicéridos ocurren dentro de los mismos órdenes de magnitud, ya que una vez que el metóxido se desorbe en el entorno cercano a la superficie catalítica, es más fácil que se encuentre con los glicéridos. Estas moléculas, debido a su tamaño y cuestiones estéricas, tienen dificultades para reaccionar en el sitio catalítico mediante formalismos mecanísticos convencionales [64,65].

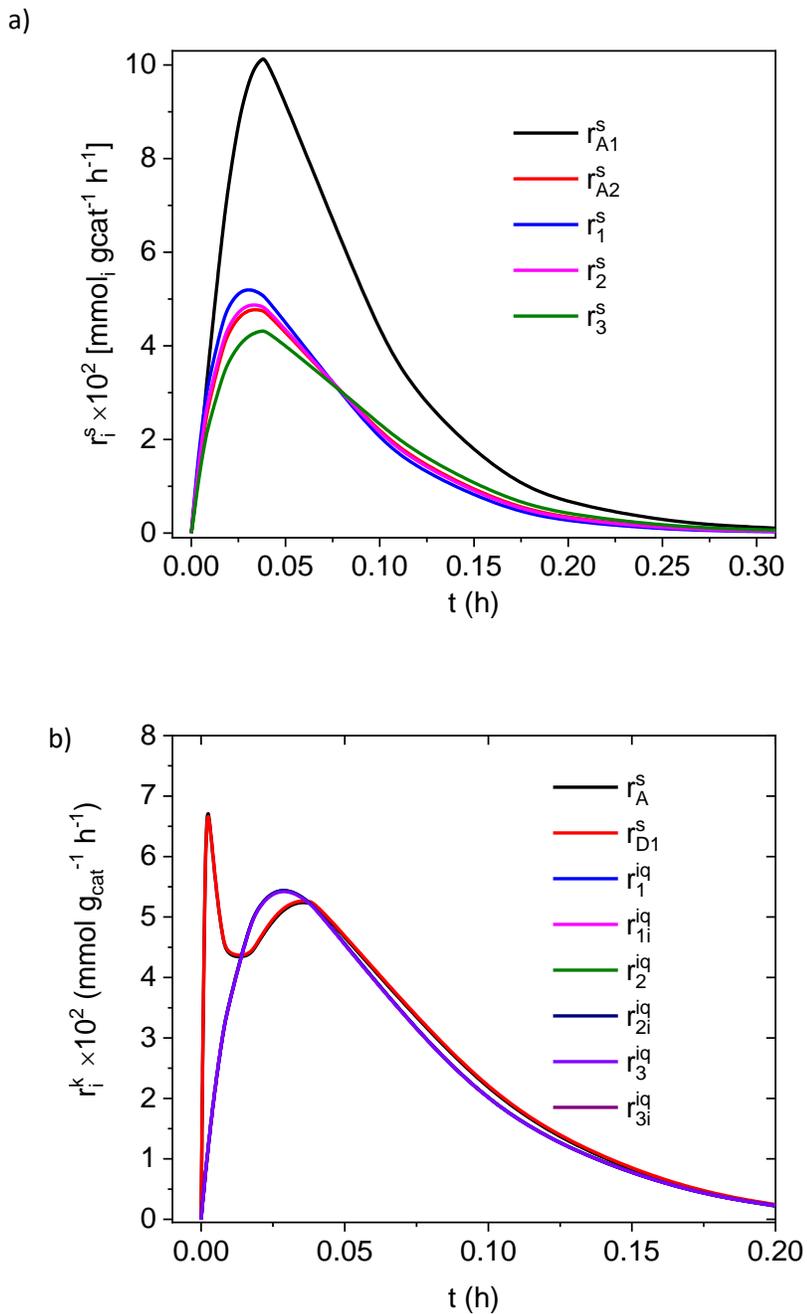


Figura 5.1.6. Velocidades para los distintos pasos de reacción: a) ER y b) Inter-Metoxi, k: s o iq donde ocurre la reacción.

En la Figura 5.1.7 se presentan las velocidades de las especies involucradas en la reacción al considerar ambos modelos cinéticos: ER e Inter-Metoxi. Al analizar la Figura 5.1.7, que muestra los resultados del modelo ER, se observa que la velocidad de las especies sigue el orden: $R_M^{ER} \cong R_{ME}^{ER} >$

$R_{TG}^{ER} > R_G^{ER} > R_{MG}^{ER} > R_{DG}^{ER}$. Por otro lado, para el mecanismo Inter-Metoxi, se sigue el siguiente orden: $R_M^{IM} \cong R_{ME}^{IM} > R_{TG}^{IM} \cong R_G^{IM} > R_{MT^-}^{IM} \cong R_{H^+}^{IM} > R_{MG}^{IM} > R_{DG^-}^{IM} > R_{MG^-}^{IM} > R_G^{IM} > R_{DG}^{IM}$, como se muestra en la Figura 5.1.7b.

De acuerdo con la Figura 5.1.7, las velocidades de transformación de las moléculas de metanol en ambos formalismos cinéticos son ligeramente mayores que las velocidades de reacción del resto de las especies reaccionantes. También se observa que el éster metílico (ME) se produce en mayor concentración en comparación con otras especies químicas producidas. El MG y DG son especies que se están produciendo y consumiendo, por lo tanto, tiene sentido que su velocidad sea de menor magnitud en comparación con el ME. La velocidad del TG es menor, ya que además debe de transportarse desde la fase dispersa hasta la inter-región química, debe reaccionar con un MTH adsorbido en el mecanismo ER o con un anión metóxido en el formalismo Inter-Metoxi.

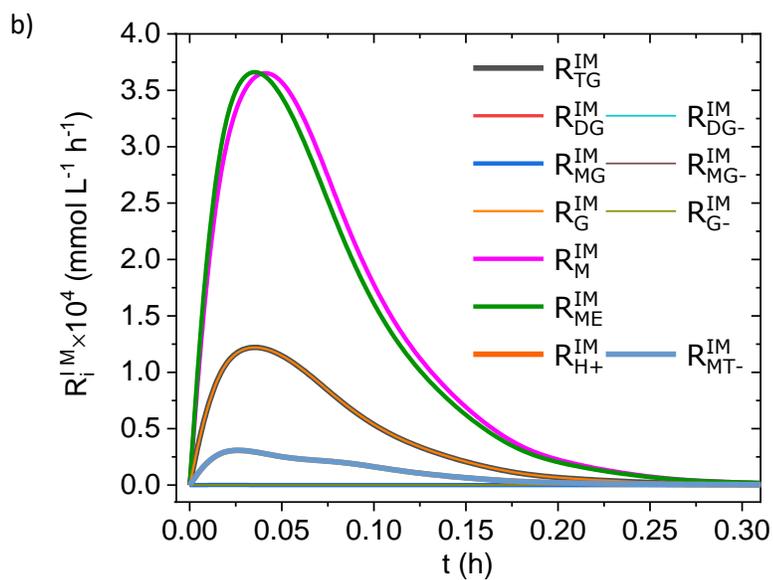
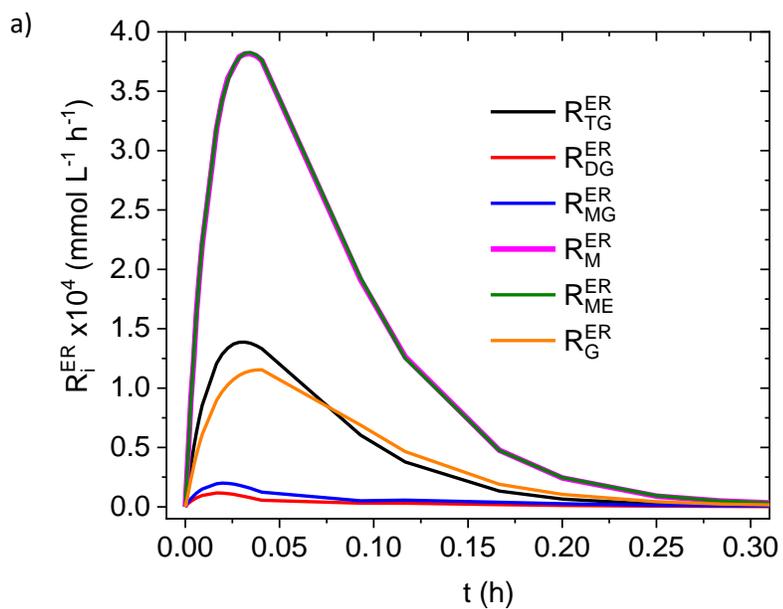


Figura 5.1.7. Velocidades de las especies participantes en la reacción: a) ER y b) Inter-Metoxi.

5.1.3 COMPARACIÓN ENTRE MODELOS.

La Figura 5.1.8 muestra una gráfica de comparación de las especies encargadas de reaccionar con el TG que se transporta de la fase fluida a la inter-región química (iq) en ambos mecanismos propuestos. En el caso del mecanismo Eley-Rideal, el TG reacciona con la especie MTH adsorbida, mientras que en el mecanismo Inter-Metoxi, el TG reacciona con el anión metóxido en la iq. La concentración del anión metóxido se ha normalizado para efectos de la comparación.

Se observa que ambas especies, MTH adsorbido y anión metóxido normalizado, siguen una tendencia o comportamiento similar. Incluso al mismo tiempo (0.02 horas), se observa un mínimo en la concentración de ambas especies. Posteriormente, se observa un aumento en la concentración tanto del MTH adsorbido como del anión metóxido en la iq, hasta que se alcanza el estado estacionario de la reacción. Entre 0 y 0.2h de tiempo de reacción, se observa una menor cantidad de la especie anión metóxido formada, mientras que la proporción de MTH adsorbida es mayor.

Esto significa que se consume mayor cantidad de anión metóxido debido a la reacción con el TG, en comparación con la reacción entre el MTH adsorbido y el TG.

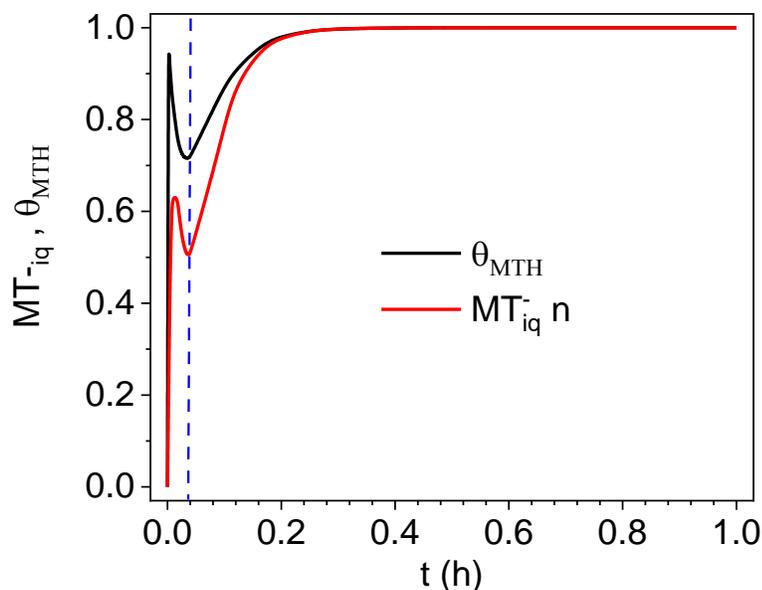


Figura 5.1.8. Cambio de las especies que reaccionan con el TG con respecto al tiempo para producir ME.

En la Figura 5.1.9a) se presenta el cambio en la concentración de TG en la fase dispersa a lo largo del tiempo, mientras que la Figura 5.1.9b) se muestra el cambio en la velocidad del TG en la inter-región química para ambos modelos.

De la Figura 5.1.9a) se observa que el cambio en la concentración del TG en la fase dispersa es la misma en ambos casos, lo que indica que ambos modelos describen que el TG se consumirá de manera similar, ya sea al reaccionar con el metanol adsorbido o con el anión metóxido.

Por otro lado, la Figura 5.1.9b) muestra que la velocidad con la que se transporta el TG en la iq es ligeramente más rápida con el modelo ER. Por lo anterior, se supone que no existen limitaciones que impidan que el TG de acerque a la superficie catalítica para reaccionar con el metanol adsorbido. En el caso del mecanismo Inter-Metoxi, su velocidad de transporte en la inter-región química disminuye debido a la presencia de las especies iónicas que se suponen estas desorbidas y presentes en esa misma región.

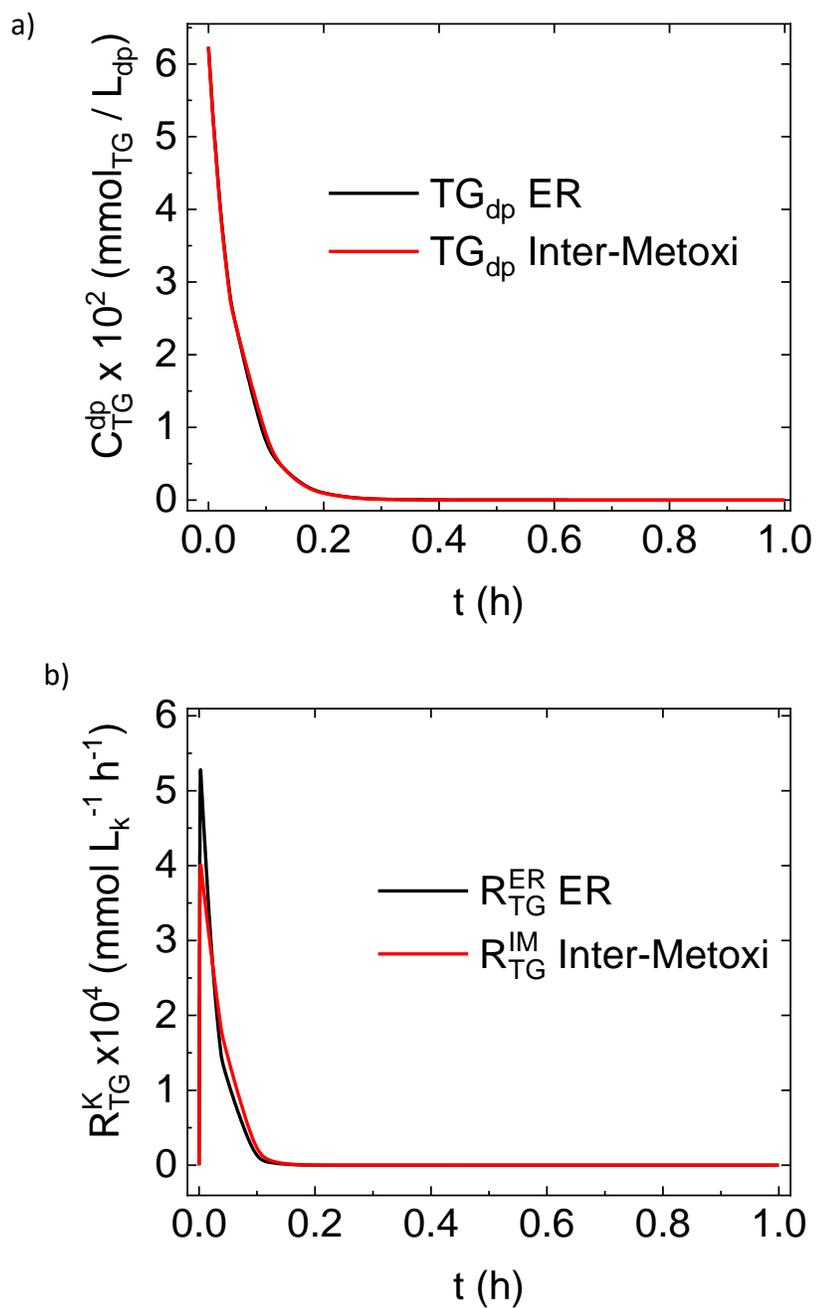


Figura 5.1.9. Comparación del consumo y velocidad del triglicérido (TG).

Donde el subíndice k en la velocidad del TG indica el formalismo mecanístico al que se refiere. En el caso del formalismo ER, participa el sitio activo, mientras que en el formalismo Inter-Metoxi, el TG reacciona en la inter-región química.

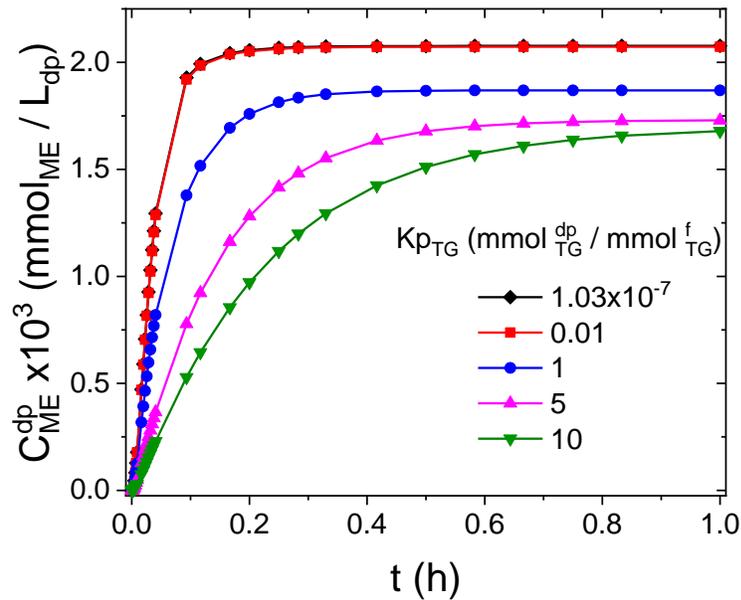
5.1.4 ESTUDIO DE SENSIBILIDAD DEL MODELO

5.1.4.1 EFECTO DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN.

En esta sección se muestra la sensibilidad del modelo al variar el coeficiente de partición del TG. Este cambio en el coeficiente se realizó con el objetivo de elucidar el impacto del tipo de aceite en aspectos termodinámicos asociados con la partición de los triglicéridos para su transesterificación. En el estudio de sensibilidad del modelo a la partición de triglicéridos, se mantuvieron fijas las condiciones de operación del análisis transitorio, como la presión atmosférica, la temperatura de 65 °C, relación molar metanol: aceite de 16:1, cantidad de catalizador de 3% y 500 rpm. Las simulaciones se realizaron para un coeficiente de partición que varía entre 1.03×10^{-7} y 5, donde el mínimo valor sugiere una pobre partición del TG de la fase dispersa a la fase fluida y un valor de 5 se relaciona con la alta partición del TG.

La Figura 5.1.10 muestra la concentración de ésteres metílicos como función del tiempo en la fase dispersa al variar el coeficiente de partición del TG en ambos formalismos cinéticos: ER e Inter-Metoxi. Ambos mecanismos de reacción describen la misma respuesta. Se puede observar que a medida que aumenta el coeficiente de partición del TG, es decir, cuando el TG tiene mayor afinidad por permanecer en la fase dispersa en lugar de pasar a la fase fluida, la concentración de ME disminuye, al igual que su velocidad de producción. De esta manera, la partición del TG a la fase fluida tiene un impacto en la velocidad de producción de biodiésel. Este resultado puede relacionarse con las transesterificaciones catalíticas donde se han observado bajas velocidades de producción de biodiésel, incluso después de alcanzar el estado estacionario y después de la hora de reacción [46].

a)



b)

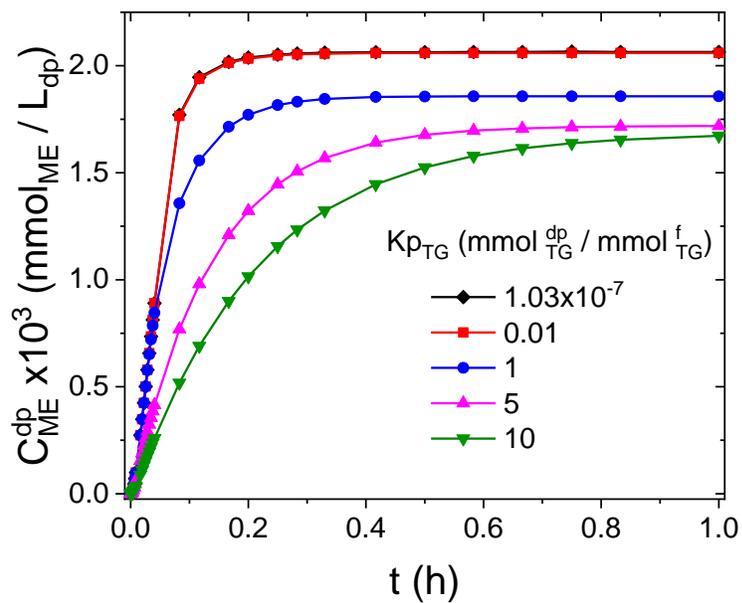


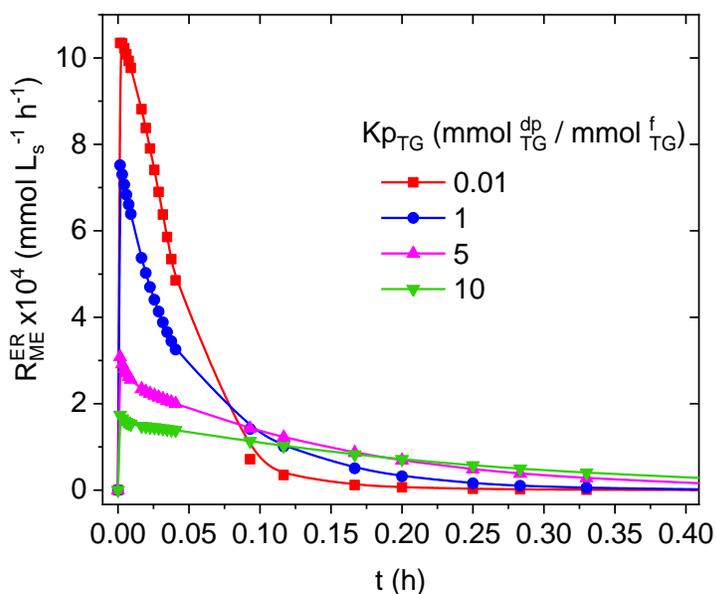
Figura 5.1.10. Cambio en la concentración de éster metílico en la fase dispersa, cuando varía el coeficiente de partición del TG: a) ER y b) Inter-Metoxi.

En la Figura 5.1.11 se muestra cómo varía la velocidad de producción del éster metílico (ME) en la inter-región química al variar el coeficiente de partición del TG a 65 °C, una relación molar metanol: aceite de 16:1, cantidad de catalizador del 3% peso de aceite y 500 rpm. La Figura 5.1.11a) corresponde al modelo ER y Figura 5.1.11b) para el Inter-Metoxi. Se observa que, para coeficientes

de partición bajos, es decir, cuando el TG tiene una mayor afinidad por permanecer en la fase fluida que en la dispersa, se tiene una mayor velocidad de formación de ME, alcanzando un máximo en su valor a tiempos cortos de reacción, y luego disminuye a medida que se alcanzan los estados estacionarios.

La velocidad de producción del ME disminuye a medida que se aumenta la concentración de TG en la fase dispersa o cuando se particiona una menor cantidad de TG en la fase fluida, lo cual se relaciona con valores altos del coeficiente de partición. Cuando la termodinámica no favorece la partición del TG de la fase dispersa a la fase fluida, la velocidad de reacción del TG depende del transporte del TG de la fase fluida a la inter-región química y de la concentración del TG en la inter-región química. En este sentido, un coeficiente de partición alto ocasiona que la velocidad de transporte del TG de la fase fluida a la inter-región química disminuya debido al bajo gradiente de concentración entre éstas, y como resultado, la velocidad de reacción del TG disminuye debido a su menor concentración en la inter-región química. En cuanto al ME, su velocidad de producción depende del coeficiente de partición del TG. Una partición alta del TG desde la fase dispersa a la fase fluida se relaciona con un valor menor del coeficiente de partición, lo cual resulta en una mayor concentración de TG en la fase fluida y facilita su transporte a la inter-región química, donde reacciona para producir ME.

a)



b)

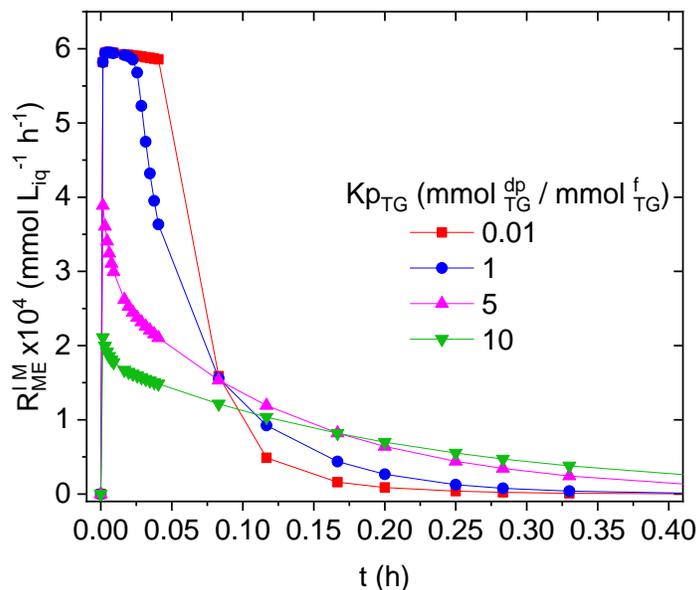


Figura 5.1.11 Cambio en la velocidad de formación del ME en la inter-región química cuando se varía el coeficiente de partición del TG: a) ER) y b) Inter-Metoxi.

En la Figura 5.1.12 se muestra cómo varía la velocidad de consumo de metanol en la inter-región química al variar el coeficiente de partición del TG a 65 °C, con una relación molar metanol: aceite 16:1, 3% peso de aceite la cantidad de catalizador y 500 rpm. En la Figura 5.1.12a) y b), se observa que la velocidad de reacción de metanol en la inter-región química es mayor cuando hay una menor concentración de TG en la fase dispersa, es decir, coeficientes de partición bajos. Además, se observa que la velocidad de reacción de metanol comienza a disminuir casi de inmediato una vez que la reacción comienza. Alrededor de las 0.10 h, alcanza rápidamente el estado estacionario, donde la velocidad de consumo es nula. En la Figura 5.1.12b), se observa una tendencia a la formación de un falso estado estacionario o meseta (alrededor de las 0.05 h) en la velocidad de reacción de metanol, segundos después de que comienza la reacción. Esto ocurre cuando existe mayor concentración de TG en la fase fluida, y posterior a eso, la velocidad de reacción del metanol que disminuye rápidamente.

La velocidad de reacción (consumo) del metanol se relaciona con la concentración de TG en la fase dispersa y en la fluida, lo cual muestra el mismo comportamiento observado en la Figura 5.1.11 para el éster metílico. La velocidad de reacción del TG depende del transporte del TG de la fase fluida a la inter-región química (iq) y de la concentración del TG en la iq. Por lo tanto, si hay una mayor concentración del TG en la fase fluida, habrá mayor transporte de TG a la iq y su velocidad de reacción en dicha región será mayor.

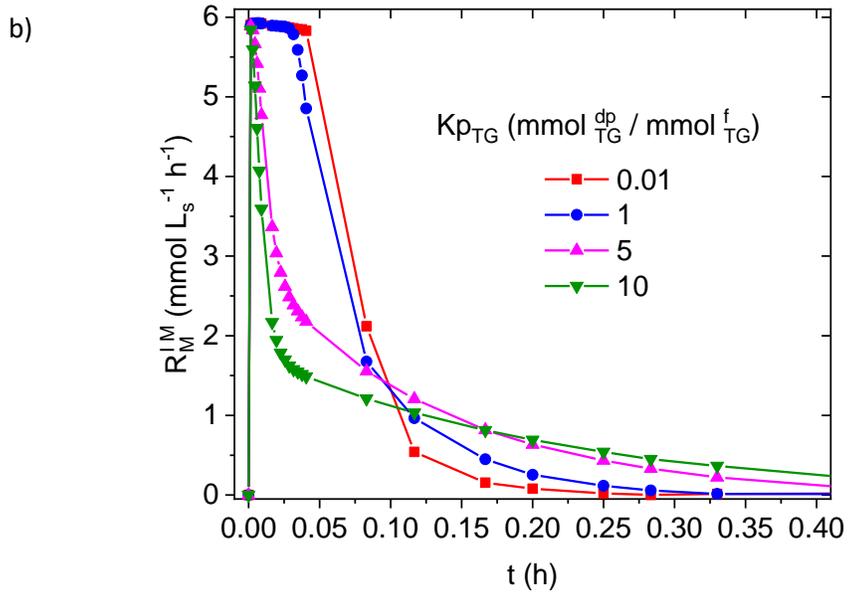
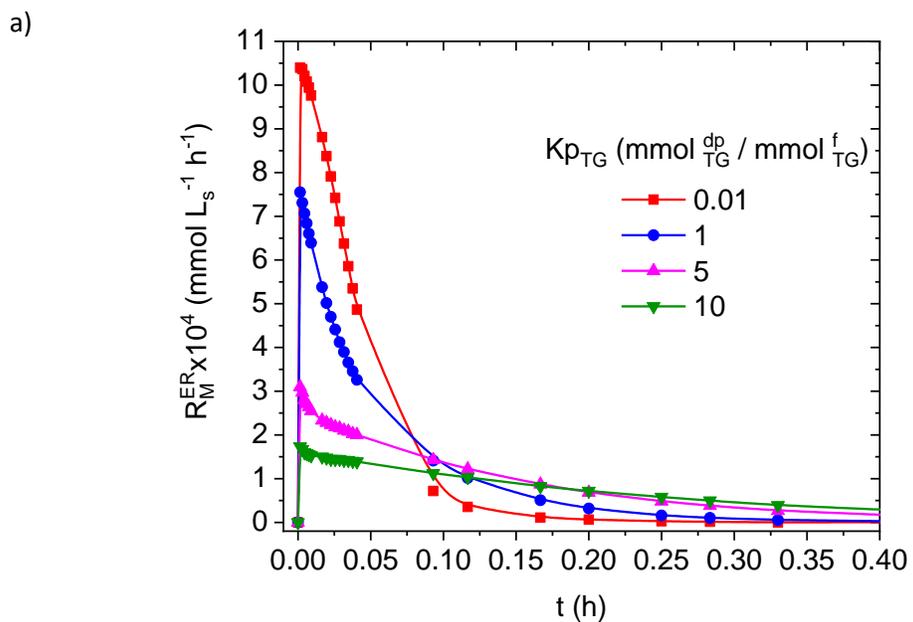


Figura 5.1.12. Cambio en la velocidad de reacción del metanol en la inter-región química cuando varía la constante partición del TG: a) ER y b) Inter-metoxi. IM y ER indican el mecanismo al que pertenece la velocidad de desaparición del metanol.

Finalmente, en la Figura 5.1.13 se analiza los sitios activos cubiertos por metanol al variar la partición del TG entre la fase dispersa y la fase fluida. En la Figura 5.1.13a), correspondiente al modelo ER, se observa que una mayor fracción de sitios cubiertos por metanol cuando hay una mayor concentración de TG en la fase fluida, lo que favorece el transporte inmediato de TG a la inter-región. Si la fracción de sitios cubierta por metanol es alta, implica que la fracción cubierta por la especie MTH es baja, lo que significa que está reaccionando con el TG presente en la iq, de acuerdo con el mecanismo ER. Recordando la Figura 5.1.12a), se encontró que la velocidad de desaparición del metanol es mayor cuando se aumenta la partición de TG en la fase fluida. Si el metanol se consume más rápido, es porque se adsorbe una mayor cantidad metanol y se transforma en MTH adsorbido, que reacciona con el TG en la iq. Por otro lado, si hay poca partición del TG a la fase fluida, la superficie catalítica estará cubierta en mayor medida por la especie MTH adsorbida, ya que al haber menos TG en la iq, no reacciona ni se consume el MTH adsorbido.

En el caso de la Figura 5.1.13b), que corresponde al modelo cinético bajo el formalismo Inter-Metoxi, se observa que la fracción de sitios cubiertos por metanol es menor cuando el TG se encuentra mayormente particionado en la fase fluida. Esto beneficia el transporte rápido del TG a la inter-región química. Sin embargo, esto solo ocurre antes de que la cobertura de sitios de metanol alcance su estado estacionario (0.20 h). Con mayor presencia de TG en la iq, se requiere de mayor concentración de metóxido en la iq para que ocurra la reacción de transesterificación con el TG. Esto provoca una mayor desorción de metanol para la formación del metóxido y, como resultado, la fracción de sitios cubiertos por metanol es menor.

Varios trabajos no han considerado el tamaño de la molécula de TG en la propuesta de sus mecanismos de reacción, ni han tenido en cuenta el impacto de la termodinámica de partición en el comportamiento cinético de la reacción. Sin embargo, se encontró un trabajo de investigación que tiene en cuenta la no idealidad de la mezcla de reacción y calcula los coeficientes de actividad. Ese estudio considera la disolución del TG en el metanol y se identifica que la superficie catalítica está cubierta mayormente por metanol cuando la concentración de TG en la fase dispersa fue mayor que en la fase fluida, tal como se encontró en este último estudio de sensibilidad del modelo a la constante de partición del TG [40].

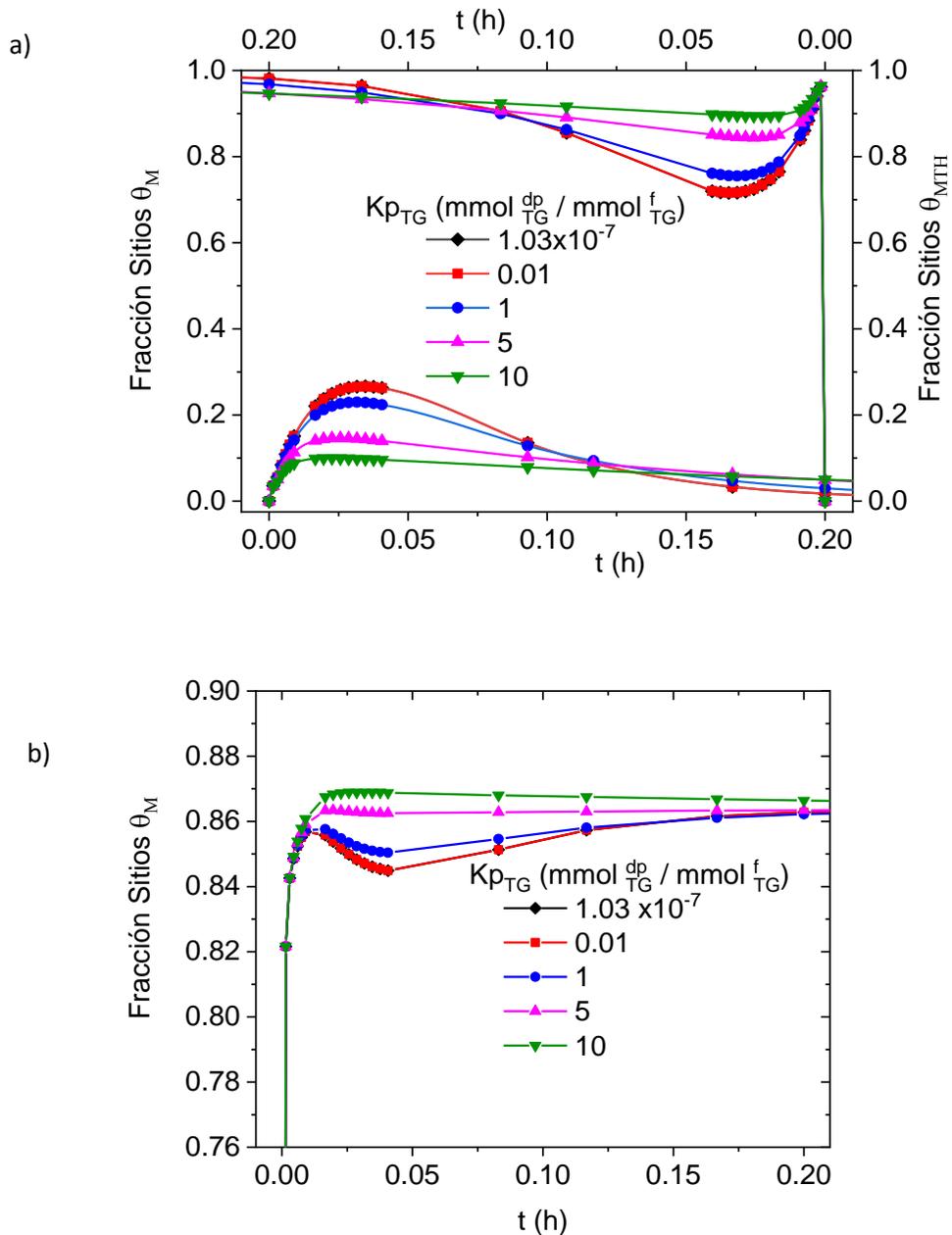


Figura 5.1.13. Fracción de sitios cubiertos por metanol cuando varía el coeficiente de partición del TG: a) Eley-Rideal y b) Inter-metoxi.

5.1.4.2 EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR

En esta sección se analiza el efecto en el modelo cinético, ER e Inter-Metoxi, de variar una de las condiciones de entrada de operación del reactor, es decir, variaciones en la relación molar metanol: aceite de soya. El objetivo de estas simulaciones es analizar la sensibilidad del modelo al aumento de metanol en la mezcla de reacción y evaluar su efecto en las limitaciones a la transferencia de masa y en la producción de anión metóxido para incrementar la producción de ésteres metílicos. Se

tomaron en cuenta las observaciones realizadas en estado transitorio. Se mantuvieron constantes la temperatura a 65 °C, la cantidad de catalizador de 3% peso de aceite y la agitación a 500 rpm. Las simulaciones se realizaron para cinco niveles de relaciones molares que varían de 1 a 16 moles de metanol por cada mol de aceite.

La Figura 5.1.14 muestra el cambio en la velocidad de adsorción del metanol en la superficie catalítica al aumentar la relación metanol aceite de 1 a 16 moles de metanol por cada mol de aceite. En la Figura 5.1.14a), se observa que la velocidad de adsorción no sigue ninguna tendencia específica al variar la relación molar. Sin embargo, la velocidad de adsorción más rápida se alcanza con una relación molar 3:1. El resto de las velocidades de adsorción de metanol analizadas en la figura disminuyen en función de la relación molar: 6, 9.5, 16 y 1 moles de metanol por mol de aceite, respectivamente.

En la Figura 5.1.14b), se observa que la velocidad de adsorción en el modelo Inter-Metoxi aumenta a medida que se incrementa la relación molar. Sin embargo, para altas relaciones molares (16:1) se observa un pseudo-estado estacionario en la velocidad de adsorción del metanol después de un tiempo desde el inicio de la reacción. Para las relaciones 9.5, 6 y 3, se observa un comportamiento y una tendencia similares en la velocidad: aumenta hasta alcanzar un máximo de aproximadamente $6 \text{ mmol gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$, luego disminuye hasta un mínimo local alrededor de $4.5 \text{ mmol gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y, finalmente, aumenta hasta las 0.05 h y luego disminuye hasta alcanzar el estado estacionario completo de la reacción de transesterificación. La menor velocidad de adsorción le corresponde a la relación molar 1:1 metanol: aceite.

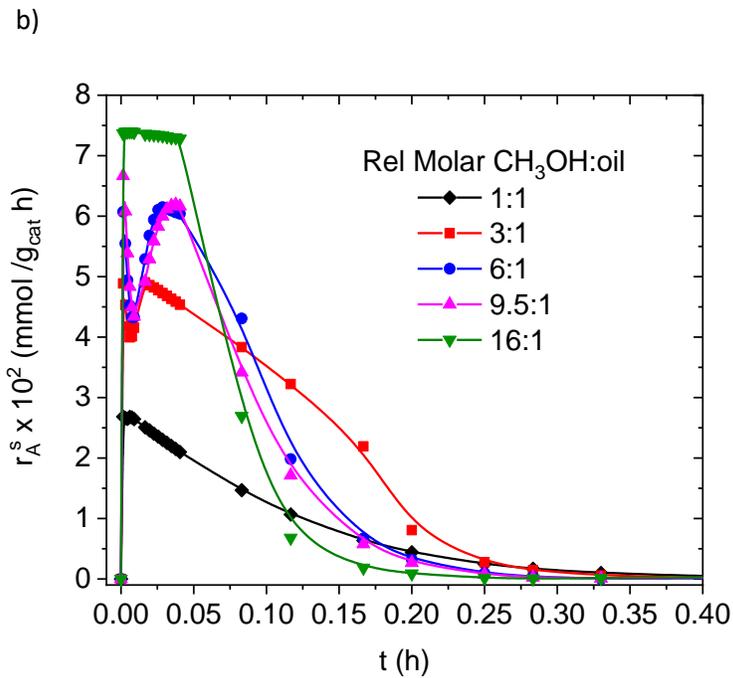
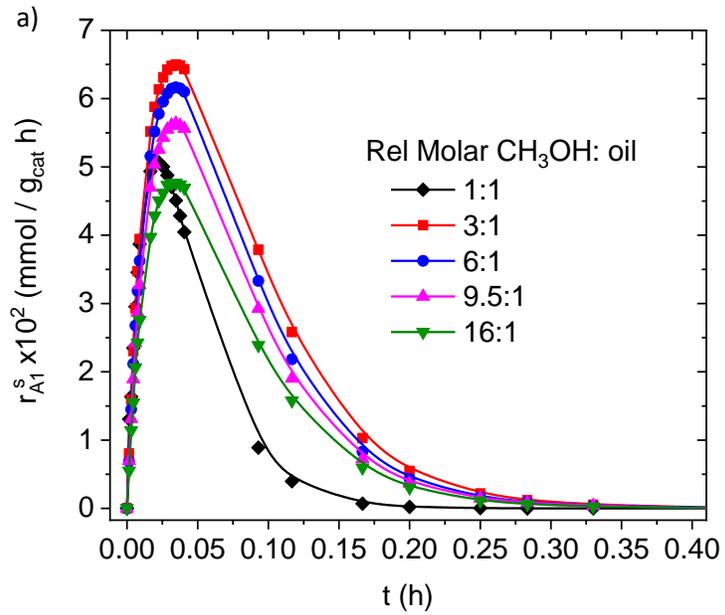


Figura 5.1.14. Cambio en la velocidad de adsorción del metanol cuando se varía la relación molar: a) ER (r_{A1}^s) y b) Inter-Metoxi (r_A^s).

De la Figura 5.1.14a) se puede observar que a medida que aumenta la relación molar, hay una mayor presencia de metanol en la mezcla, pero la velocidad de adsorción del metanol disminuye. Esto puede explicarse por el hecho de que, a medida que aumenta la cantidad de moléculas de metanol en la mezcla, estas compiten por ser adsorbidas en los sitios activos disponibles, lo que ralentiza el paso de reacción asociado a la adsorción. Sin embargo, cuando la relación molar es 1:1 (un mol de

metanol por mol de aceite), no se observa la misma tendencia mencionada anteriormente. Este fenómeno podría estar relacionado con la dificultad en la difusión de las moléculas de metanol a través de las moléculas de triglicérido. La presencia equitativa de metanol y aceite puede afectar la movilidad de las moléculas de metanol, lo que resulta en una disminución de la velocidad de adsorción.

En el caso del modelo cinético Inter-Metoxi, representado en la Figura 5.1.14b), donde se propone la formación del anión metóxido, ocurre un comportamiento diferente. Cuando la relación molar incrementa, también lo hace la velocidad de adsorción del metanol. Esto se debe a que, en este modelo cinético, el metanol no permanece adsorbido a la superficie, sino que se desorbe en forma de anión metóxido. Esto crea sitios activos disponibles para que el metanol se adsorba nuevamente dentro del ciclo catalítico, lo cual favorece la adsorción de metanol y aumenta su velocidad de adsorción.

La Figura 5.1.15 muestra la velocidad de desaparición del metanol en la superficie para el modelo cinético ER y para el Inter-Metoxi cuando se incrementa la relación molar metanol: aceite en ambos modelos cinéticos. En la Figura 5.1.15a), se puede observar que la velocidad máxima de consumo de metanol se alcanza cuando la relación molar es 3:1. La velocidad de desaparición del metanol en la superficie disminuye en el siguiente orden de relación molar metanol: aceite: 9.5, 12, 16 y 1. En el caso del mecanismo Inter-Metoxi, representado en la Figura 5.1.15, la velocidad de consumo del metanol sigue la misma tendencia que se observó en la Figura 5.1.14b), donde se analizó la velocidad del paso de reacción correspondiente a la adsorción del metanol al sitio catalítico (r_A^S). En los cinco niveles en los que se varía la relación molar metanol: aceite, se sigue la misma tendencia en la velocidad de consumo del metanol.

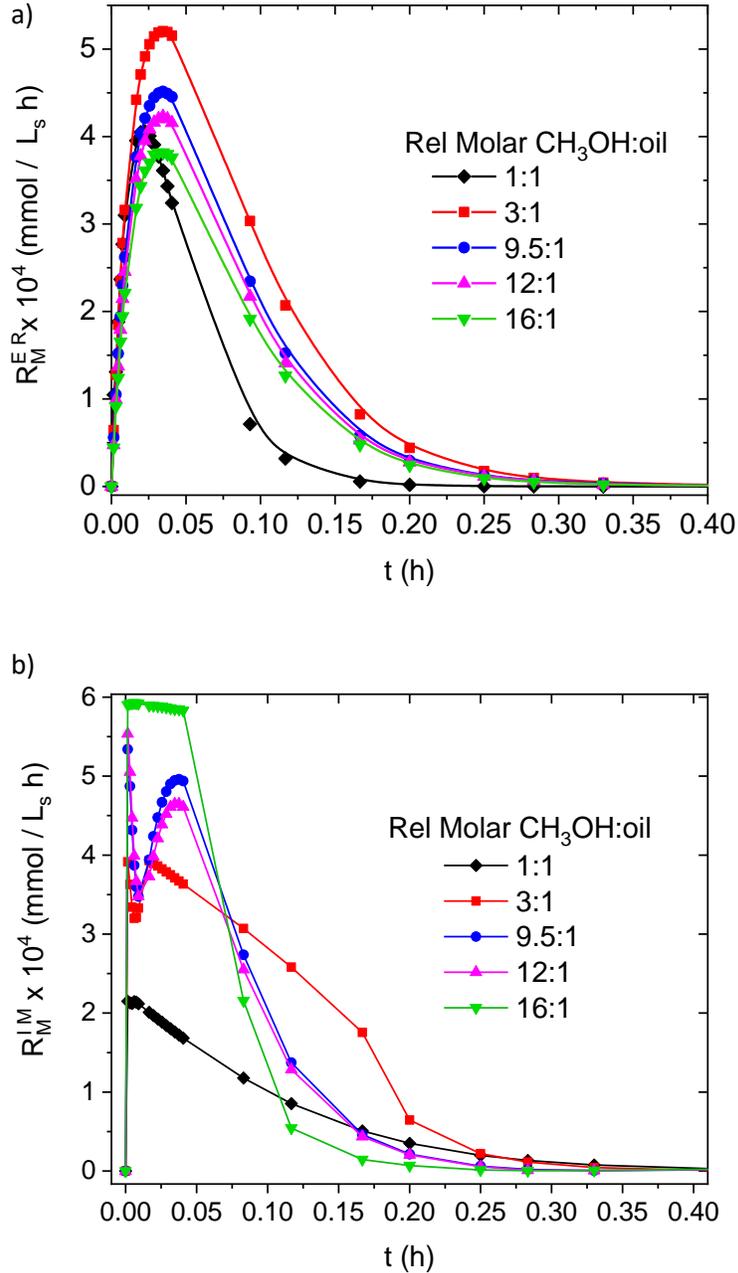


Figura 5.1.15. Velocidad de desaparición del metanol variando la relación molar: a) ER y b) Inter-Metoxi.

En la Figura 5.1.15a), a pesar de aumentar la cantidad de moles de metanol en la mezcla de reacción, se observa una tendencia decreciente en la velocidad de consumo del metanol a medida que se incrementa la relación molar. Esto tiene sentido físico, ya que al haber mayor cantidad de moles de metanol en la superficie catalítica, se ve afectada la velocidad de reacción del metanol al buscar un sitio disponible. Además, los sitios están ocupados por la especie MTH adsorbida. Para relaciones molares mayores a 3:1, se observa un punto máximo de velocidad alrededor de los 0.05 h, que

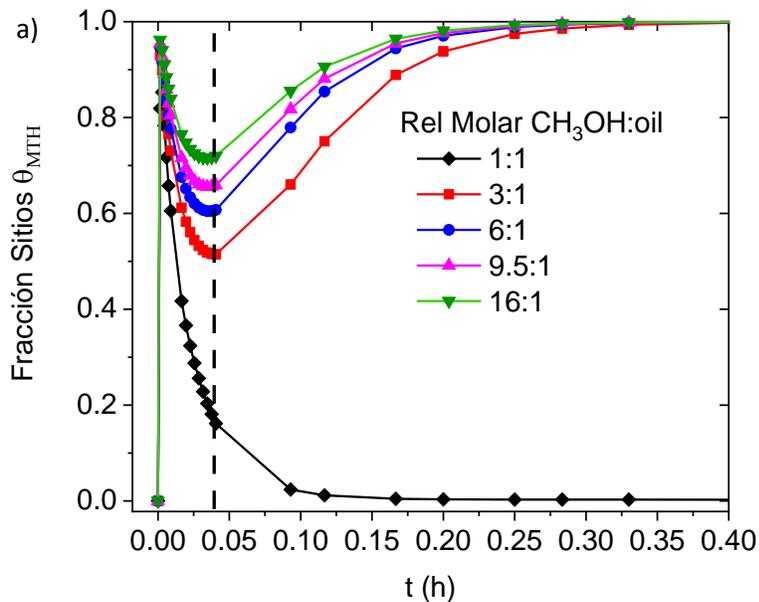
podría ser el momento en el que el metanol se encuentra con la superficie catalítica y se adsorbe para transformarse en la especie MTH.

En la Figura 5.1.15b), se puede observar que la velocidad de desaparición del metanol aumenta a medida que se incrementa la relación molar, dentro del rango de 0-0.20 h. En otras palabras, la presencia de una mayor cantidad de moles de metanol en la inter-región química favorece la adsorción del metanol al sitio catalítico y la rápida desorción del anión metóxido en la inter-región química (iq). Con sitios activos disponibles, se sigue adsorbiendo metanol y su velocidad de consumo será mayor.

La Figura 5.1.16 muestra cómo cambia la fracción de sitios cubiertos por metanol adsorbido, que se denomina especie MTH en el modelo cinético ER y simplemente metanol adsorbido en el modelo Inter-Metoxi. Para ambos modelos cinéticos, se observa que la fracción de sitios cubierta por metanol disminuye a medida que la relación molar de metanol: aceite disminuye de 16:1 a 1:1.

En la Figura 5.1.16a), se observa que inmediatamente al inicio de la reacción, los sitios están ocupados por el metanol adsorbido que se ha transformado en la especie MTH, independientemente de la relación molar. Para las relaciones molares desde 3:1 hasta 16:1, la fracción de sitios comienza a disminuir entre 0 y 0.05 h, periodo de tiempo en el que se presume que ocurre la reacción de transesterificación entre el MTH adsorbido y el TG. Luego, la fracción de sitios cubiertos por MTH aumenta hasta alcanzar el estado estacionario de la reacción.

En la Figura 5.1.16b), se observa que para las relaciones molares más grandes (16, 9.5 y 6), la fracción de sitios cubierta por metanol de mantiene constante desde el inicio de la reacción. Sin embargo, para relaciones molares menores (3:1 y 1:1), la fracción de sitios continúa disminuyendo una vez que la reacción ha comenzado.



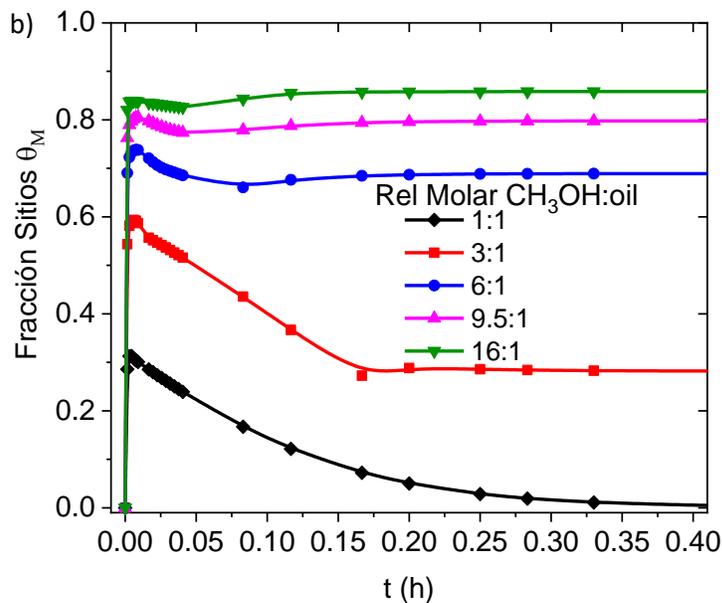


Figura 5.1.16. Cambio en la fracción de sitios de metanol adsorbido cuando cambia la relación molar metanol: aceite: a) ER y b) Inter-Metoxi.

La tendencia observada en la Figura 5.1.16a) se asocia al MTH adsorbido con el TG para convertirse en ME. Alrededor de 0.05 h se alcanza la conversión máxima de ME. Después de ese punto, la especie MTH deja de consumirse, ya que no hay más especies en la mezcla de reacción con las que pueda reaccionar. La disminución en la cobertura de sitios al reducir la relación molar se debe a que, con una menor concentración del metanol, se adsorbe una menor cantidad que pueda transformarse en la especie MTH adsorbida. Con la relación molar 1:1, el comportamiento es diferente al resto de las relaciones molares. Cuando se desocupa la fracción de sitios cubierta por MTH, debido a la baja relación molar 1:1, no hay suficiente metanol para seguir adsorbiendo en el sitio y transformarse en la especie MTH que reacciona con el TG. El comportamiento de la Figura 5.1.16b) en el mecanismo Inter-Metoxi indica que al utilizar relaciones molares altas (6:1, 9.5:1 y 16:1), la superficie catalítica siempre estará cubierta por metanol, es decir, la producción constante de anión metóxido bajo estas relaciones molares.

La Figura 5.1.17 muestra el cambio en la concentración de ésteres metílicos en el tiempo en la inter-región química: a) para el ER y b) para el formalismo Inter-Metoxi, al variar la relación molar metanol: aceite. En la Figura 5.1.17a), se observa que, a diferencia de las figuras anteriormente analizadas, la concentración de ésteres metílicos aumenta desde el tiempo cero hasta las 0.05 h, momento en el que se ha observado la mayor velocidad de adsorción, la velocidad de consumo de metanol más alta y la menor fracción de sitios cubiertos por metanol. También se observa que la concentración de ésteres metílicos en la región cercana a la superficie catalítica (iq) comienza a disminuir aproximadamente a los 0.05 h para las relaciones molares 3, 6, 9.5, 16 y 1. Y se alcanza

una concentración constante de ésteres metílicos en todas las variaciones de las relaciones molares a las 0.20 h.

En la Figura 5.1.17b), se observa cómo la concentración de ésteres metílicos alcanza su valor máximo cuando la relación molar es de 16:1 moles de metanol por mol de TG. La concentración de ésteres metílicos para las relaciones molares de 9.5:1 y 6:1 sigue la misma tendencia. Aumenta la concentración hasta aproximadamente las 0.05 h y luego comienza a disminuir hasta las 0.20 h, cuando se alcanza el estado estacionario. El comportamiento en la producción de ésteres metílicos para relaciones molares bajas, 3:1 y 1:1, muestra que a medida que disminuye la relación molar, la concentración de ésteres metílicos producidos también disminuye, al igual que la máxima concentración alcanzada de ésteres metílicos.

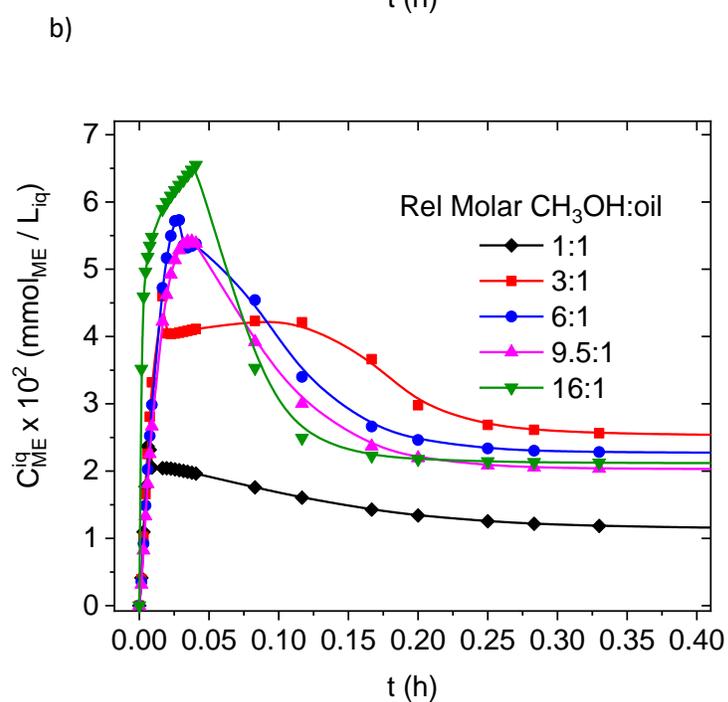
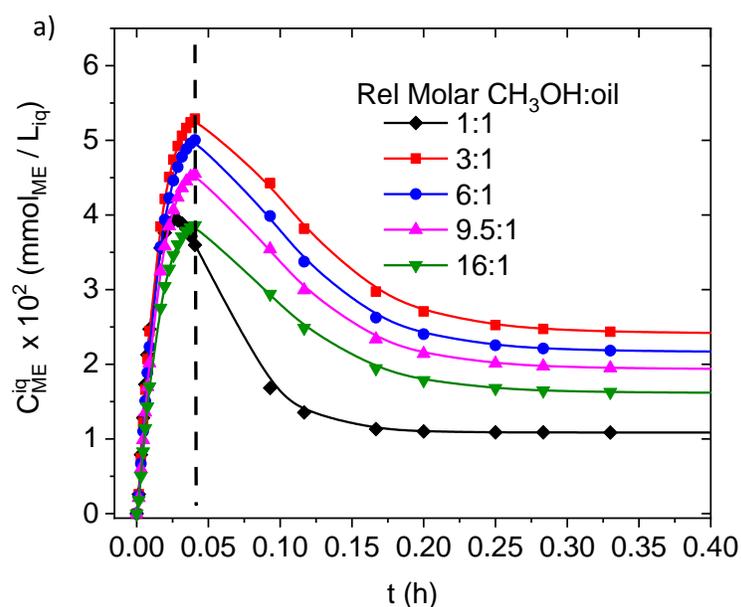


Figura 5.1.17. Cambio en la concentración de ME en la inter-región química: a) ER y b) Inter-Metoxi.

De la Figura 5.1.17a), se observa que a medida que aumenta la relación de metanol en la mezcla de reacción, es decir, a mayor cantidad de metanol presente, la concentración de ME obtenida en el tiempo disminuye. Sin embargo, las distintas tendencias de concentración de ME se encuentran en el mismo orden de magnitud y la diferencia entre una relación molar y otra es mínima. Se observa que se producen menos ME con la mayor (16:1) y con la menor (1:1) relación molar. En primer lugar, a la relación molar 16:1 podría estar asociada al exceso de metanol en la superficie catalítica, lo cual

impide que el TG se acerque y se produzcan ME. En segundo lugar, en la relación molar de 1:1, debido a la escasez de metanol disponible para adsorberse y reaccionar, se produce una menor cantidad de ésteres metílicos.

En cuanto a la Figura 5.1.17b), se analiza el periodo de tiempo (0-0.05 h) en el que la concentración de ME aumenta bajo el formalismo Inter-Metoxi. Se observa que un aumento en la relación molar muestra efectos positivos para aumentar la producción de biodiésel. La presencia de altas concentraciones de metanol propicia una mayor concentración de metóxidos desorbidos en la iq, lo cual favorece la producción de ME.

5.1.4.3 EFECTO DEL TRANSPORTE INTERFACIAL

En este apartado del estudio de la sensibilidad de los modelos, se mantuvieron constantes la relación molar metanol: aceite en 16:1, la cantidad de catalizador en 3% del peso de aceite y la temperatura a 65°C. El objetivo fue analizar exclusivamente el efecto de los coeficientes de transporte interfacial en la producción de ésteres metílicos (biodiésel), lo cual puede traducirse en cambios en la velocidad de agitación. Se realizaron simulaciones en las que se variaron los coeficientes de transporte interfacial en nueve niveles diferentes, según el área de transferencia correspondiente. Estas simulaciones tenían como objetivo analizar la importancia de la transferencia de masa interfacial en el comportamiento del reactor trifásico (ver Figura 5.1.18).

De la Figura 5.1.18a) y b), se observa que el aumento en la producción de ésteres metílicos está directamente influenciado por la transferencia de masa interfacial. A medida que se disminuye la magnitud de la agitación, también se disminuye la concentración de ésteres metílicos en la fase dispersa, que es la fase hasta la cual se espera que se transporten una vez producidos. Además, se puede observar que el aumento en la magnitud de los coeficientes de transporte interfacial, a partir de las 500 rpm, no tiene un impacto significativo en el incremento de la concentración de biodiésel producido. De esta manera, se obtienen los valores de los coeficientes de transporte interfacial, y una velocidad de agitación de 500 rpm, que minimizan las resistencias a la transferencia de masa. La disminución en la producción de ésteres metílicos al reducir la agitación en el sistema de reacción se atribuye principalmente al aumento de las resistencias interfaciales entre las fases dispersa (aceite), fluida (metanol) y sólida (catalizador) [64,65]. Normalmente, estas resistencias entre las fases de contacto se minimizan operando la reacción de transesterificación a altas velocidades de agitación, superiores a 750 rpm [46,64,66].

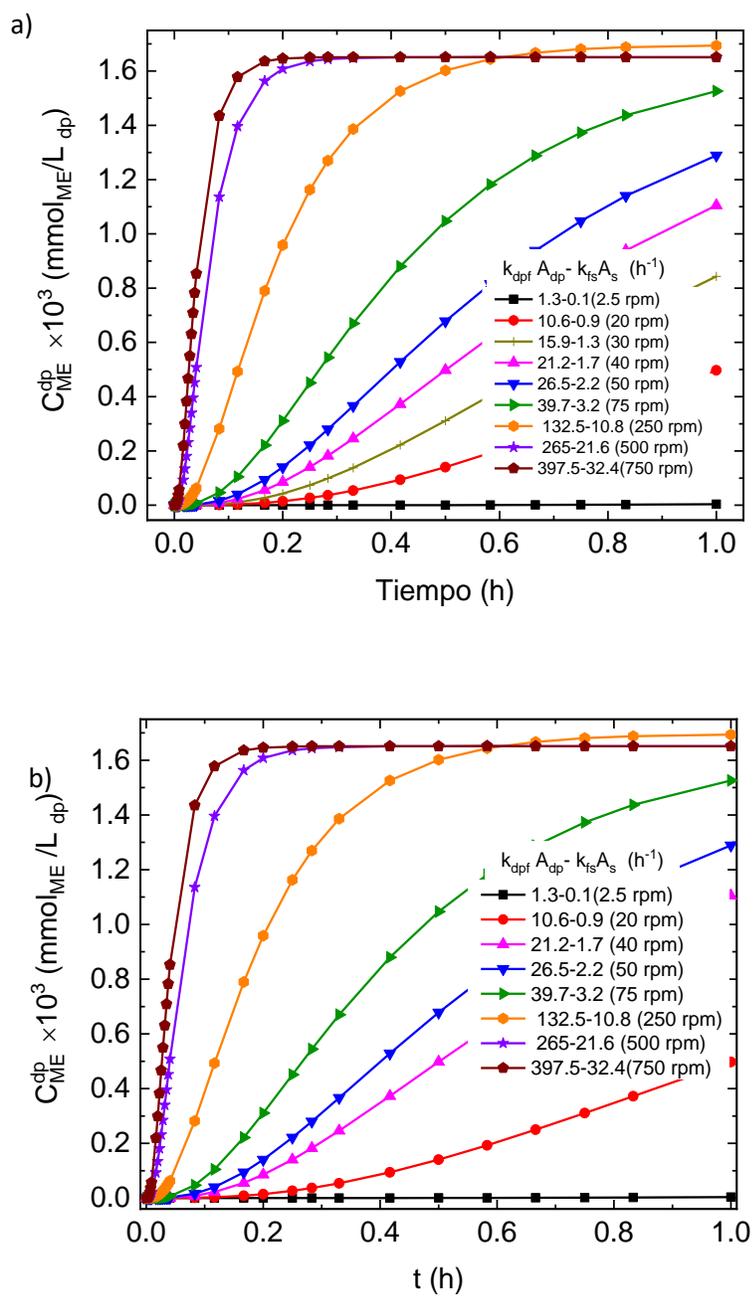


Figura 5.1.18. Cambio en la concentración de ésteres metílicos con respecto al tiempo al variar los coeficientes de transporte interfacial: a) ER y b) Inter-Metoxi.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

En los últimos años, el interés por el desarrollo de procesos sostenibles se ha vuelto crucial para abordar diversos problemas globales como el calentamiento global y la contaminación del medio ambiente. En el ámbito de la transición energética, la investigación sobre la producción de biocombustibles que puedan competir con los combustibles fósiles ha llevado a los científicos a aplicar sus conocimientos en la transesterificación catalítica heterogénea para la producción de biodiésel.

En el contexto de la ingeniería de reacciones, esta tesis se propuso responder varias preguntas de investigación relacionadas con el mecanismo de reacción y modelo cinético. Algunas de estas preguntas fueron las siguientes:

1- ¿La transesterificación ocurre a través de una reacción heterogénea siguiendo el formalismo de Eley-Rideal (ER), donde el metanol adsorbido reacciona con el triglicérido que proviene de la fase fluida? ¿O ocurre mediante el formalismo Inter-Metoxi, donde tiene lugar una reacción pseudo-homogénea en una Inter región química donde el anión metóxido se forma en el sitio activo y luego reacciona con el triglicérido?

2- ¿Existe un paso controlante durante la transesterificación, como indica la literatura, o todas las velocidades de reacción desempeñan un papel importante en la velocidad de transesterificación?

3- ¿Cuál es el papel de la termodinámica en la partición del triglicérido desde la fase dispersa hasta la fase fluida y en la transferencia de masa interfacial entre las fases dispersa y sólida en el comportamiento cinético de la reacción de transesterificación?

Además de lo anterior, esta tesis contribuyó con el desarrollo del primer modelo cinético para el catalizador de $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$, con el cual se logró una conversión del 96% en 15 minutos de reacción bajo ciertas condiciones de operación. Basándonos en los anterior, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se desarrollaron dos modelos cinéticos, ER e Inter-Metoxi, para predecir el comportamiento del catalizador $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$. Estos modelos fueron evaluados según criterios estadísticos y fenomenológicos, lo que permitió analizar las hipótesis sobre el mecanismo de reacción. En el futuro serán esenciales para establecer las pautas sobre el diseño del reactor.
- Ambos modelos, ER e Inter-Metoxi, describen adecuadamente las observaciones experimentales y los parámetros son consistentes con la naturaleza de la reacción y la literatura. Sin embargo, se observó que algunos de los parámetros cinéticos del modelo Inter-Metoxi presentan mayor confianza estadística que aquéllos del ER. Estos sugieren que la hipótesis asociada con el mecanismo Inter-Metoxi debe seguir siendo investigada en futuras investigaciones.
- A diferencia de lo que se reporta en la literatura, se encontró que la adsorción del metanol no es el paso de reacción limitante de la velocidad de transesterificación en ninguno de los dos formalismos cinéticos (ER e Inter-Metoxi). De tal forma que el desarrollo de modelos cinéticos

siguiendo la aproximación del pseudo-equilibrio se debe comenzar a cuestionar cuando se utiliza como primera aproximación para el desarrollo de un modelo cinético para una reacción de transesterificación.

- En la literatura, las resistencias a la transferencia de masa interfacial entre las fases del sistema de reacción suelen ser despreciadas. Sin embargo, mediante simulaciones en este trabajo se demostró el impacto que estas resistencias pueden tener en la actividad del catalizador y en la concentración de ésteres metílicos producidos. Por lo tanto, un análisis cinético de la transesterificación debe identificar las condiciones experimentales que minimicen estas resistencias al transporte de masa interfacial y considerar su contribución en el modelo del reactor trifásico.
- Desde el punto de vista termodinámico, no se encontraron limitaciones para la partición del triglicérido (TG) de la fase dispersa a la fase fluida, en el tipo de aceite estudiado. Sin embargo, mediante simulaciones se descubrió que el transporte de masa del TG de la fase dispersa a la inter-región química puede verse limitado por la magnitud del coeficiente de partición, incluso en condiciones experimentales donde se minimizan las resistencias a la transferencia de masa. La variación del coeficiente de partición del TG afecta la velocidad global del metanol y del éster metílico.
- En cuanto al efecto de la relación molar metanol: aceite, se encontraron diferencias entre los formalismos mecanísticos. A medida que aumenta la relación molar, la velocidad de adsorción del metanol, la velocidad global del metanol y la concentración de ésteres metílicos en la inter-región química disminuyen para el formalismo ER; mientras que aumentan para Inter-Metoxi. En ambos mecanismos, un aumento en la relación molar conduce a una mayor fracción de sitios cubiertos por la especie MTH y por el metanol, respectivamente.

Cabe destacar que los modelos desarrollados en este trabajo de investigación, así como la estrategia de modelado basada en experimentos a nivel laboratorio, pueden servir como una herramienta para estudios el diseño y el posible escalamiento de un reactor industrial para la transesterificación de triglicéridos utilizando un catalizador a base de $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$. Sin embargo, para mejorar este trabajo, se deben considerar las siguientes perspectivas:

- Comparar los resultados cinéticos del catalizador a base de $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$ con los obtenidos utilizando otros materiales de esta o diferentes naturaleza química, a fin de definir de manera más concluyente su viabilidad para implementarse en diferentes escalas, ya sea a nivel laboratorio o piloto.
- Utilizar un soporte para el catalizador que no afecte negativamente su actividad catalítica y selectividad a producir biodiésel.
- Estudiar el efecto de la variación de temperatura en el comportamiento cinético del catalizador másico de $\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$ y catalizador soportado en un material específico, y desarrollar modelos cinéticos basados en los formalismos ER e Inter-Metoxi.
- Caracterizar los coeficientes de transporte interfacial y los parámetros termodinámicos que impactan en la transferencia de masa en el reactor trifásico mediante estudios independientes.

Finalmente, además de lo mencionado anteriormente, se debe desarrollar una estrategia de escalamiento que permita realizar el diseño conceptual y escalamiento del reactor trifásico.

REFERENCIAS

- [1] S. Chozhavendhan, M. Vijay Pradhap Singh, B. Fransila, R. Praveen Kumar, G. Karthiga Devi, A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 1–2 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002>.
- [2] B.L. Salvi, N.L. Panwar, Biodiesel resources and production technologies - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (2012) 3680–3689. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.050>.
- [3] Secretaría de Energía, Balance Nacional de Energía: Consumo final energético total por combustible, (n.d.). <https://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE7C01> (accessed January 18, 2023).
- [4] D02 Committee, Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. , ASTM International. (n.d.).
- [5] D02 Committee, Specification for Diesel Fuel Oils. ASTM International, (n.d.).
- [6] M. Fangrui, H. Milford, Biodiesel production: a review, *Bioresour Technol*. 70 (1999) 1–15.
- [7] G. Sahu, N.K. Gupta, A. Kotha, S. Saha, S. Datta, P. Chavan, N. Kumari, P. Dutta, A Review on Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Route, *ChemBioEng Reviews*. 5 (2018) 231–252. <https://doi.org/10.1002/cben.201700014>.
- [8] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, *Biomass Bioenergy*. 35 (2011) 3787–3809. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.011>.
- [9] R. Rodríguez-Ramírez, F.S. Sosa-Rodríguez, J. Vazquez-Arenas, Zinc oxide-co-sodium zirconate: A fast heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *J Environ Chem Eng*. 10 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108191>.
- [10] GISTEMP Team, ISS Surface Temperature Analysis (GISTEMP), (2023). <https://data.giss.nasa.gov/gistemp/> (accessed January 18, 2023).
- [11] H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado, CO₂ and Greenhouse Gas Emissions, <https://Ourworldindata.Org/Co2-and-Other-Greenhouse-Gas-Emissions/> [Online Resource]. (2020).
- [12] H. Ritchie, M. Roser, P. Rosado, Energy, Our World In Data. (2020).
- [13] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *JAACS*. 61 (1984) 1638–1643.
- [14] A. Demirbas, S. Karslioglu, Biodiesel production facilities from vegetable oils and animal fats, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. 29 (2007) 133–141. <https://doi.org/10.1080/009083190951320>.

- [15] H. Panidepu, S.K. Ram, V. Cheernam, R.D. Tyagi, *Biodiesel: Variations, Properties, and Comparison with Diesel*, n.d.
- [16] S. Chongkhong, C. Tongurai, P. Chetpattananondh, C. Bunyakan, *Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate*, *Biomass Bioenergy*. 31 (2007) 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.03.001>.
- [17] M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi, E. Santacesaria, *Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst*, *J Mol Catal A Chem*. 239 (2005) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.041>.
- [18] V.K. Mishra, R. Goswami, *A review of production, properties and advantages of biodiesel*, *Biofuels*. 9 (2018) 273–289. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>.
- [19] E.H. Freedman, B., Butterfield, R. O., & Pryde, *Transesterification kinetics of soybean oil.*, *J Am Oil Chem Soc*. 63 (1986) 1375–1380. <https://doi.org/10.1007/bf02679606>.
- [20] L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 10 (2006) 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>.
- [21] J.W. Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 2nd, Revised and Enlarged Edition, 2007.
- [22] A.E. Tolbert, C.S. Ervin, L. Ruckthong, T.J. Paul, V.M. Jayasinghe-Arachchige, K.P. Neupane, J.A. Stuckey, R. Prabhakar, V.L. Pecoraro, *Heteromeric three-stranded coiled coils designed using a Pb(ii)(Cys)₃ template mediated strategy*, *Nat Chem*. 12 (2020) 405–411. <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0423-6>.
- [23] D. Royon, M. Daz, G. Ellenrieder, S. Locatelli, *Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent*, *Bioresour Technol*. 98 (2007) 648–653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.021>.
- [24] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, G. Knothe, *Biodiesel Analytical Methods: August 2002--January 2004*, Golden, CO (United States), 2004. <https://doi.org/10.2172/15008800>.
- [25] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*, *Bioresour Technol*. 89 (2003) 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3).
- [26] J.V.G. and G. Knothe, *Biodiesel Production*, in: *The Biodiesel Handbook*, 2010: pp. 31–96. <https://doi.org/10.1016/b978-1-893997-62-2.50009-7>.
- [27] J.D.W. G. Froment, B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd editio, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 2011.

- [28] R.N. Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., DuPuis, A report on ester interchange, *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*. 21 (1944) 145–148. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02549470>.
- [29] W.C. Bradshaw, G.B., Meuly, Preparation of detergents, 2, 1944.
- [30] R. Feuge, T. Grose, Modification of vegetable oils, VII, Alkali transesterificaion of peanut oil with ethanol, *Journal of American Oils Chemists Society*. (1949) 97–102.
- [31] D. Zhang, Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters., University of Nebraska-Lincoln, 1994.
- [32] M. Fangrui, Biodiesel fuel: The transesterification of beef tallow, University of Nebraska - Lincoln, 1999.
- [33] R. Rodríguez-Ramírez, I. Romero-Ibarra, J. Vazquez-Arenas, Synthesis of sodium zincsilicate (Na₂ZnSiO₄) and heterogeneous catalysis towards biodiesel production via Box-Behnken design, *Fuel*. 280 (2020) 118668. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118668>.
- [34] Z. Yang, W. Xie, Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals, *Fuel Processing Technology*. 88 (2007) 631–638. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.02.006>.
- [35] A. Kapil, K. Wilson, A.F. Lee, J. Sadhukhan, Kinetic modeling studies of heterogeneously catalyzed biodiesel synthesis reactions, *Ind Eng Chem Res*. 50 (2011) 4818–4830. <https://doi.org/10.1021/ie101403f>.
- [36] H. Nouredini, D. Zhu, Kinetics of transesterification of soybean oil, *JAACS*. 74 (1997) 1457–1463. <https://doi.org/10.1007/S11746-997-0254-2>.
- [37] P.C. Narváez, S.M. Rincón, F.J. Sánchez, Kinetics of palm oil methanolysis, *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*. 84 (2007) 971–977. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1120-y>.
- [38] P. Chhabra, S. Mosbach, I.A. Karimi, M. Kraft, Practically Useful Models for Kinetics of Biodiesel Production, *ACS Sustain Chem Eng*. 7 (2019) 4983–4992. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05636>.
- [39] M. Agarwal, K. Singh, S.P. Chaurasia, Kinetic modeling for biodiesel production by heterogeneous catalysis, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 4 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3687941>.
- [40] T.F. Dossin, M.F. Reyniers, G.B. Marin, Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification, *Appl Catal B*. 62 (2006) 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.04.005>.
- [41] V.B. Veljković, O.S. Stamenković, Z.B. Todorović, M.L. Lazić, D.U. Skala, Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel*. 88 (2009) 1554–1562. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.013>.

- [42] Y. Xiao, L. Gao, G. Xiao, J. Lv, Kinetics of the transesterification reaction catalyzed by solid base in a fixed-bed reactor, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 5829–5833. <https://doi.org/10.1021/ef100966t>.
- [43] N. Sultana, A. Das, C. Guria, B. Hajra, G. Chitres, V.K. Saxena, A.K. Pathak, Kinetics of bentonite nanoclay-catalyzed sal oil (*Shorea robusta*) transesterification with methanol, *Chemical Engineering Research and Design*. 119 (2017) 263–285. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.019>.
- [44] Z. Li, S. Ding, C. Chen, S. Qu, L. Du, J. Lu, J. Ding, Recyclable Li/NaY zeolite as a heterogeneous alkaline catalyst for biodiesel production: Process optimization and kinetics study, *Energy Convers Manag*. 192 (2019) 335–345. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.053>.
- [45] N. Gholipour Zanjani, A. Kamran Pirzaman, E. Yazdani, Biodiesel production in the presence of heterogeneous catalyst of alumina: Study of kinetics and thermodynamics, *Int J Chem Kinet*. 52 (2020) 472–484. <https://doi.org/10.1002/kin.21363>.
- [46] O. İlgen, Study on Kinetics and Reaction Parameters of Biodiesel Production from Sunflower Oil and Methanol Using Zinc Oxide Supported Calcium Oxide, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 66 (2022) 261–268. <https://doi.org/10.3311/PPch.19198>.
- [47] G. Wen, Z. Yan, M. Smith, P. Zhang, B. Wen, Kalsilite based heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Fuel*. 89 (2010) 2163–2165. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.02.016>.
- [48] L. Gao, G. Teng, G. Xiao, R. Wei, Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst, *Biomass Bioenergy*. 34 (2010) 1283–1288. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.03.023>.
- [49] N. Santiago-Torres, I.C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, Sodium zirconate (Na_2ZrO_3) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production, *Fuel Processing Technology*. 120 (2014) 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.018>.
- [50] D.A. Torres-Rodríguez, I.C. Romero-Ibarra, I.A. Ibarra, H. Pfeiffer, Biodiesel production from soybean and *Jatropha* oils using cesium impregnated sodium zirconate as a heterogeneous base catalyst, *Renew Energy*. 93 (2016) 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.061>.
- [51] F. Guo, Z.G. Peng, J.Y. Dai, Z.L. Xiu, Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production, *Fuel Processing Technology*. 91 (2010) 322–328. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.11.003>.
- [52] A. Islam, Y.H. Taufiq-Yap, C.M. Chu, E.S. Chan, P. Ravindra, Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Process Safety and Environmental Protection*. 91 (2013) 131–144. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.01.002>.

- [53] C. Cuautli, I. Romero-Ibarra, J. Vazquez-Arenas, M. Galvan, Determination of active sites on Na₂SiO₃ and Li₂SiO₃ catalysts for methanol dissociation and methoxide stabilization concerning biodiesel production, *Fuel*. 298 (2021) 120840. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120840>.
- [54] M. (US); Shuli Yan, Detroit, G.P. Steven O. Salley, M. (US); K.Y.S.Ng. Park, M. (US) West Bloomfield, METHODS AND CATALYSTS FOR MAKING BODESEL FROM THE TRANSESTERIFICATION AND ESTERIFICATION OF UNREFINED OILS, 12/468,309, 2010.
- [55] W. Xie, Z. Yang, H. Chun, Catalytic properties of lithium-doped ZnO catalysts used for biodiesel preparations, *Ind Eng Chem Res*. 46 (2007) 7942–7949. <https://doi.org/10.1021/ie070597s>.
- [56] R.B. Bird, W.E. Stewart, Lightfoot, *Teoría de la capa límite*, in: *Fenómenos de Transporte*, 2da ed., 2013.
- [57] A.N. Gutiérrez-López, V.Y. Mena-Cervantes, M.A. González-Espinosa, F.S. Sosa-Rodríguez, J. Vazquez-Arenas, R. Rodríguez-Ramírez, R. Hernández-Altamirano, Green and fast biodiesel production at room temperature using soybean and *Jatropha curcas* L. oils catalyzed by potassium ferrate, *J Clean Prod*. 372 (2022) 133739. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133739>.
- [58] G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. De-Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, in: *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd ed., 2011.
- [59] Ernest L. Eliel, Samuel H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, 1994.
- [60] H.H. Rosenbrock, An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function, *Comput J*. 3 (1960) 175–184. <https://doi.org/10.1093/comjnl/3.3.175>.
- [61] P.N. Brown, G.D. Byrne, A.C. Hindmarsh, VODE: A Variable-Coefficient ODE Solver, *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*. 10 (1989) 1038–1051. <https://doi.org/10.1137/0910062>.
- [62] P.T. Boggs, J.R. Donaldson, R. h. Byrd, R.B. Schnabel, Algorithm 676: ODRPACK: software for weighted orthogonal distance regression, *ACM Transactions on Mathematical Software*. 15 (1989) 348–364. <https://doi.org/10.1145/76909.76913>.
- [63] J.G. Speight, Introduction Into the Environment, *Environmental Organic Chemistry for Engineers*. (2017) 263–303. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804492-6.00006-X>.
- [64] S.H. Dhawane, E.G. Al-Sakkari, T. Kumar, G. Halder, Comprehensive elucidation of the apparent kinetics and mass transfer resistances for biodiesel production via in-house developed carbonaceous catalyst, *Chemical Engineering Research and Design*. 165 (2021) 192–206. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.11.003>.
- [65] Z.T. Alismaeel, T.M. Al-Jadir, T.M. Albayati, A.S. Abbas, A.M. Doyle, Modification of FAU zeolite as an active heterogeneous catalyst for biodiesel production and theoretical

- considerations for kinetic modeling, *Advanced Powder Technology*. 33 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103646>.
- [66] A. Chantrasa, N. Phlernjai, J.G. Goodwin, Kinetics of hydrotalcite catalyzed transesterification of tricaprilyn and methanol for biodiesel synthesis, *Chemical Engineering Journal*. 168 (2011) 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.033>.
- [67] H. Nouredini, D. Zhu, Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *Biocatalysis Articles*. 74 (1997) 1457–1463.
- [68] P.C. Narváez, S.M. Rincón, F.J. Sánchez, Kinetics of palm oil methanolysis, *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*. 84 (2007) 971–977. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1120-y>.
- [69] B. Klofutar, J. Golob, B. Likozar, C. Klofutar, E. Žagar, I. Poljanšek, The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup, *Bioresour Technol*. 101 (2010) 3333–3344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.007>.
- [70] B. Likozar, J. Levec, Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition, *Fuel Processing Technology*. 122 (2014) 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.017>.
- [71] P. Chhabra, S. Mosbach, I.A. Karimi, M. Kraft, Practically Useful Models for Kinetics of Biodiesel Production, *ACS Sustain Chem Eng*. 7 (2019) 4983–4992. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05636>.
- [72] Lowell S, Powder surface area and porosity, 3re ed., Chapman and Hall, London, 1991.
- [73] C.M.A.-C. Raymond H. Myers, Douglas C. Montgomery, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2016.
- [74] V. Singh, L. Belova, B. Singh, Y.C. Sharma, Biodiesel production using a novel heterogeneous catalyst, magnesium zirconate (Mg₂Zr₅O₁₂): Process optimization through response surface methodology (RSM), *Energy Convers Manag*. 174 (2018) 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.029>.
- [75] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel- biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil, *Energy and Fuels*. 23 (2009) 3773–3782. <https://doi.org/10.1021/ef900130m>.
- [76] K. Zhao, L. Shi, Z. Liu, J. Li, *Quality Analysis of Reheated Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2015.
- [77] A. Martínez, G.E. Mijangos, I.C. Romero-Ibarra, R. Hernández-Altamirano, V.Y. Mena-Cervantes, In-situ transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds using homogeneous and

heterogeneous basic catalysts, *Fuel*. 235 (2019) 277–287.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.082>.

ANEXOS

ANEXO A- MODELOS CINÉTICOS PROPUESTOS EN LA LITERATURA PARA LA CATÁLISIS HOMOGÉNEA.

El modelo cinético de tres reacciones reversibles fue propuesto por Nouredini y col. (1997) [67], quienes caracterizaron la velocidad de la reacción de transesterificación del aceite de soya en presencia de metanol e hidróxido de sodio como catalizador homogéneo. En el modelo se proponen seis ecuaciones diferenciales que expresan la velocidad de reacción o producción de cada componente que surgen a partir del mecanismo de reacción global de la reacción de transesterificación, las cuales se muestran en la Figura A 1. En el planteamiento de su modelo se han estudiado dos escenarios: el primero no tiene en cuenta los parámetros cinéticos asociados con la reacción global, por lo cual el modelo se reduce a la estimación de seis parámetros; y en el segundo modelo, se considera estimación de ocho parámetros cinéticos, los dos adicionales asociados con la reacción global [67]. También se muestra el modelo cinético que considera las reacciones globales.

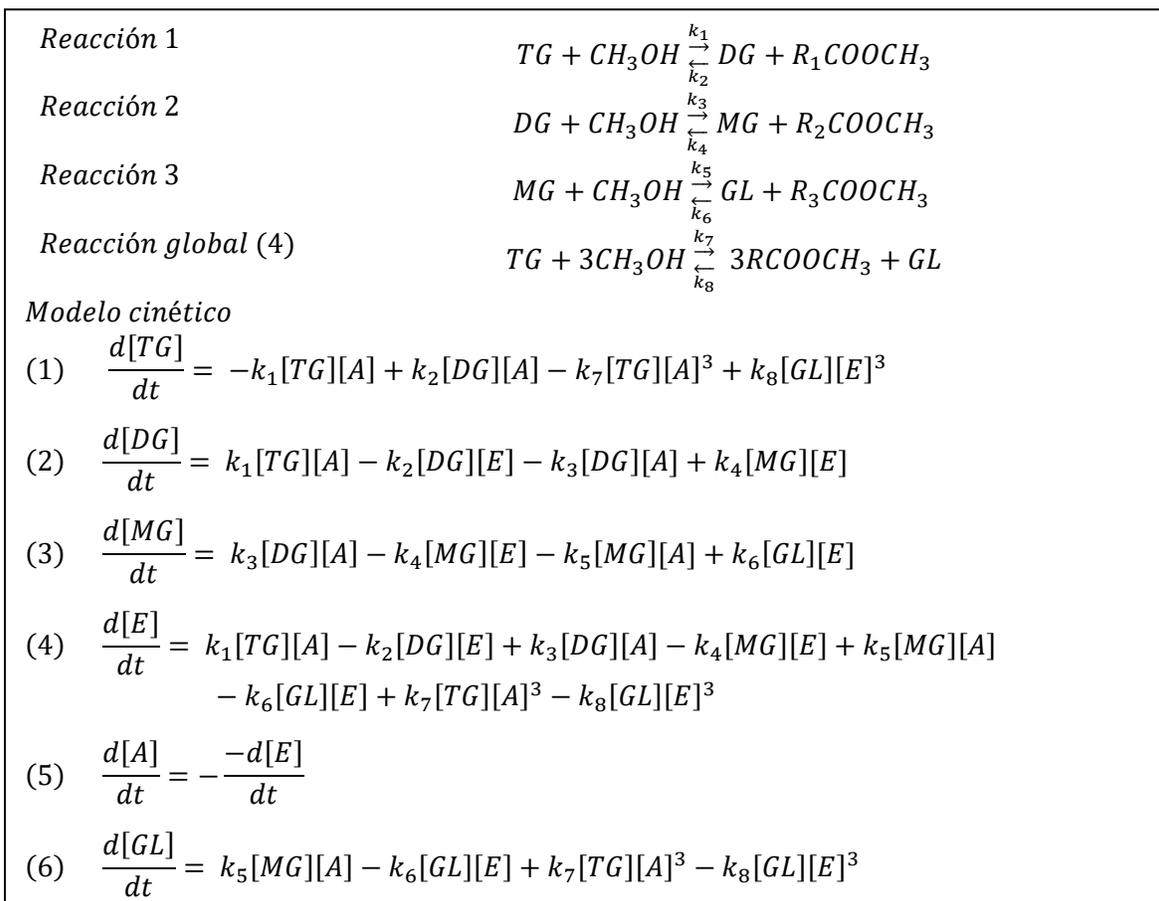


Figura A 1. Modelo cinético de seis ecuaciones diferenciales que considera tres reacciones y la reacción global de transesterificación [67].

Donde TG, DG, MG, E, A, GL , corresponde al triglicérido, diglicérido, monoglicérido, éster, alcohol y glicerol, respectivamente; y $k_1 - k_8$ corresponden a las constantes cinéticas de velocidad hacia adelante y hacia atrás de las cuatro reacciones que conforman el mecanismo de reacción propuesto.

Narváez y col. (2007) [68] propusieron el mismo modelo que el propuesto por Nouredini y col. [67], para la transesterificación del aceite de palma con un catalizador de hidróxido de sodio y metanol a 60°C. A los 80 min de reacción consiguieron conversiones del 97.6 %. Concluyeron que el incluir la ecuación global es innecesario ya que el valor de sus constantes no afecta significativamente los valores de las demás constantes cinéticas, son al menos dos órdenes de magnitud menor que los parámetros cinéticos de las reacciones. Además, la suma de errores cuadrados se redujo ligeramente y en los coeficientes de determinación (R^2) no se observó cambio significativo. También se determinó el efecto de la concentración del catalizador sobre la constante de velocidad, concluyendo que la producción de ésteres metílicos incrementa cuando la carga del catalizador incrementa de 0.2 a 0.6% en peso, mientras que con el incremento de carga de 0.6 a 1 % en peso, no existe variación importante en la producción de ésteres metílicos [68].

Las constantes de velocidad para los dos escenarios propuestos se presentan en la Tabla A 1. El sistema de ecuaciones diferenciales fue resuelto utilizando el método Runge Kutta de cuarto orden. Mientras que las constantes de velocidad se obtuvieron del proceso de minimización de la suma de errores cuadrados.

Tabla A 1. Constantes de velocidad de la reacción de transesterificación de triglicéridos por tres etapas reversibles con y sin la reacción global [68].

Constante de velocidad	Sin reacción global	Con reacción global
$k_1(L\text{ gmol}^{-1}\text{min}^{-1})$	0.049	0.049
$k_2(L\text{ gmol}^{-1}\text{min}^{-1})$	0.112	0.098
$k_3(L\text{ gmol}^{-1}\text{min}^{-1})$	0.226	0.222
$k_4(L\text{ gmol}^{-1}\text{min}^{-1})$	0.133	0.111
$k_5(L\text{ gmol}^{-1}\text{min}^{-1})$	0.122	0.117
$k_6(L\text{ gmol}^{-1}\text{min}^{-1})$	0.016	0.015
$k_7(L^3\text{ gmol}^{-1}\text{min}^{-1})$	-	7.67×10^{-6}
$k_8(L^3\text{ gmol}^{-1}\text{min}^{-1})$	-	0

Además, estos autores observaron que, en los experimentos previos, a 55 y 60°C con cargas de catalizador de 0.6 y 1 % en peso después de varios minutos no se detectaron triglicéridos y diglicéridos.

En la Tabla A 2 se puede observar una comparación entre las condiciones de operación de reacción y el valor de las constantes de velocidad obtenidas para dos catalizadores diferentes de naturaleza básica, y que utilizan el mismo modelo cinético sin incluir a la reacción global para la obtención de las constantes cinéticas de la reacción de transesterificación.

Tabla A 2. Comparativa de constantes cinéticas resueltas bajo el mismo modelo cinético para el KOH y NaOH como catalizadores homogéneos.

Origen del triglicérido		Aceite de soya[67]	Aceite de palma [68]	Aceite de girasol usado [69]	Aceite de colza [69]
Catalizador		KOH	NaOH	KOH	
Condiciones de operación	Catalizador (%masa)	0.2	1	1	
	Relación (alcohol/aceite)	Metanol (6:1)	Metanol (6:1)	Metanol (6:1)	
	Tiempo de reacción (min)	90	80	90	
	T (°C)	30-70	60	50	
Ea (kJ/mol)		86.68	21.68-83.09	27-93	21-86
Máxima conversión (%masa)		45-90	97.6	~86	~86
$\bar{k}_1(L\ g\ mol^{-1}\ min^{-1})$		0.050 (a 50°C)	0.049	0.0772	0.0879
$\bar{k}_1(L\ g\ mol^{-1}\ min^{-1})$		0.110 (a 50°C)	0.112	0.1680	0.4777
$\bar{k}_2(L\ g\ mol^{-1}\ min^{-1})$		0.215 (a 50°C)	0.226	0.0972	0.1555
$\bar{k}_2(L\ g\ mol^{-1}\ min^{-1})$		1.228 (a 50°C)	0.133	0.0265	0.1396
$\bar{k}_3(L\ g\ mol^{-1}\ min^{-1})$		0.242 (a 50°C)	0.122	0.0670	0.7478
$\bar{k}_3(L\ g\ mol^{-1}\ min^{-1})$		0.007 (a 50°C)	0.016	0.0088	0.00661

Klofutar y colaboradores (2010) obtuvieron los valores de las constantes cinéticas de velocidad de la transesterificación de colza y aceite de girasol usado, ver la Tabla A 3. Además, en este estudio se obtuvieron los parámetros de transferencia de masa interpartícula de la molécula de triglicérido (TG) desde el seno de la fase fluida a la superficie sólida (área interfacial) [69]. Los valores del coeficiente de transferencia de masa del triglicérido se encuentran en la Tabla A 3.

Tabla A 3. Valores del coeficiente de transferencia de masa del triglicérido del aceite de girasol usado y el aceite de colza a dos temperaturas diferentes[69].

T(°C)	Tiempo(s)	$K_L \times 10^5 \left(\frac{m}{min} \right)$ Aceite de girasol usado	$K_L \times 10^5 \left(\frac{m}{min} \right)$ Aceite de colza
40	7.4 - 26.6	0.20-0.28	0.35-0.48
50	1.7 - 7.9	0.88 - 1.16	0.40 - 1.02

Se reporta en la Tabla A 3 el periodo de tiempo en el que se obtuvieron los coeficientes de cada aceite evaluado, y donde la reacción parece estar controlada por la transferencia de masa a tiempos cortos de operación. Se puede observar que a mayor temperatura de reacción el tiempo de la región que controla la transferencia de masa disminuye. Mientras que el coeficiente aumenta con la temperatura y se atribuye al aumento del coeficiente de difusión y a la disminución de la resistencia

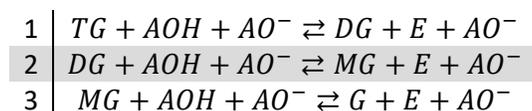
a la difusión a través de la película de alcohol alrededor de las gotas de aceite dispersas [69]. Teniendo en cuenta que el periodo controlado por la resistencia a la transferencia de masa es sólo el 0.4% del periodo de reacción total (100min), se puede suponer que la reacción se encuentra en régimen de control cinético.

Likozar y colaboradores (2014) [70] estudiaron la transesterificación de cinco diferentes relaciones de aceite-metanol vía catálisis homogénea básica en un reactor operado en lote en un rango de temperaturas de 30 - 70°C utilizando un modelo cinético basado en 3 reacciones reversibles. Determinaron las constantes cinéticas, factores pre-exponenciales y energías de activación, relacionando estas constantes con las estructuras de los triglicéridos, diglicérido, monoglicérido, glicerol y ésteres metílicos, esto de acuerdo con la composición de ácidos grasos, principalmente los ácidos gadoleico, linoleico, linolénico, oleico, palmítico, y esteárico. Se analizaron los factores que limitan la producción de biodiésel como la transferencia de masa, la concentración del catalizador, el tipo de alcohol y la temperatura [70]. En este estudio se evidenció que los alquil ésteres lograron mejor conversión a temperaturas de 50°C; que la transferencia de masa entre las dos fases dispersa y fluida (aceite y metanol) juega un papel fundamental durante la transesterificación, considerando este como el proceso que controla velocidad de reacción cuando la velocidad de agitación es baja. Se estudió el efecto de agregar mezclado mecánico para aumentar el contacto entre los reactivos con el fin de aumentar la velocidad de transferencia de masa. Los resultados indican que, bajo las condiciones de suficiente mezclado, la intensidad de la agitación influye sólo en la fase inicial de transesterificación, durante la cual las condiciones de transferencia de masa controlan el proceso, pero eventualmente se convierte en un proceso controlado solo por la cinética. Concluyen que la metodología propuesta en el desarrollo de su modelo puede extenderse a los procesos de transesterificación empleando catálisis heterogénea y enzimas inmovilizadas [70].

Chhabra y colaboradores (2019) [71] propusieron cuatro modelos cinéticos generalizados M1, M2, M3, M4, para la reacción de transesterificación de triglicéridos utilizando catalizadores básicos homogéneos (KOH y NaOH); estos modelos presentan diferente complejidad de acuerdo con la composición del aceite vegetal (se asumen la presencia de cinco tipos de ácidos grasos: oleico, linoleico, linolénico, palmítico y esteárico) e incluyen a la reacción de saponificación. Utilizan la base experimental de ocho tipos de aceites diferentes, y dos alcoholes. Se identifica el modelo que ajusta de mejor manera los datos experimentales. El análisis se realizó en términos de cálculos del error absoluto y promedio del error cuadrático. Además, se utiliza la herramienta estadística ANOVA para elegir el tipo de aceite, alcohol y catalizador como factores de entrada más significativos en el comportamiento del reactor, también se evaluó el efecto de la variación de las condiciones de operación en el comportamiento de la reacción [71].

El modelo M1 (ver que la velocidad de transesterificación y saponificación no dependen del tipo de glicéridos, ésteres y ácidos grasos libres (AGL). El modelo comprende ocho reacciones (4 reversibles y 4 irreversibles) con 11 especies todas en términos genéricos [71].

Tabla A 4. Modelo generalizado número 1 que no depende del tipo glicéridos.



4	$AOH + OH^- \rightleftharpoons AO^- + W$
5	$TG + 3OH^- \rightarrow 3S + G$
6	$E + OH^- \rightarrow S + AOH$
7	$FFA + OH^- \rightarrow S + W$
8	$FFA + AO^- \rightarrow S + AOH$

Donde las 11 especies presentadas en la Tabla A 4, están representadas por: TG, DG, MG, AOH, AO^- , OH^- , W, S, G, E, FFA que corresponde a triglicérido, diglicérido, monoglicérido, alcohol, anión metóxido, hidróxido, agua, glicerol, ésteres metílicos, y ácidos grasos libres, respectivamente.

En modelo M2 se simplifica la reacción de transesterificación, y se asume que la reacción 2 y 3 en la M1 suceden muy rápido, y por lo tanto los TG se convierten directamente en éster, pero en este M2 supone que las velocidades de reacción dependen del tipo de triglicérido en cuestión. Se consideran cinco tipos TG simples y cinco FFAs (ácidos grasos libres) diferentes; este modelo consta de diez reacciones (6 reversibles y 4 irreversibles) y 21 especies, tal como se ilustra en la siguiente Tabla A 5.

Tabla A 5. Modelo generalizado número 2. La velocidad de reacción depende del origen del triglicérido [71].

1	$OOOG + 3AOH + AO^- \leftrightarrow G + 3OE + AO^-$
2	$LLLG + 3AOH + AO^- \leftrightarrow G + 3LE + AO^-$
3	$NNNG + 3AOH + AO^- \leftrightarrow G + 3NE + AO^-$
4	$PPPG + 3AOH + AO^- \leftrightarrow G + 3PE + AO^-$
5	$SSSG + 3AOH + AO^- \leftrightarrow G + 3SE + AO^-$
6	$AOH + OH^- \leftrightarrow AO^- + W$
7	$OOOG + LLLG + NNNG + PPPG + SSSG + 15OH^- \rightarrow 15S + 5G$
8	$OE + LE + NE + PE + SE + 5OH^- \rightarrow 5S + 5AOH$
9	$HO + HL + HN + HP + HS + 5OH^- \rightarrow 5S + 5W$
10	$HO + HL + HN + HP + HS + 5AO^- \rightarrow 5S + 5AOH$

Donde O= oleico; L= linoleico; N=linolénico; P=palmítico; S=esteárico, e indican así el tipo de triglicérido del que se trata, lo mismo con el tipo de éster metílico que se produce de acuerdo con el origen.

El Modelo M3 al igual que M2 utiliza cinco TG simples, pero tiene en cuenta las tres etapas reversibles de la reacción de transesterificación. Las cinco especies de triglicéridos (OOOG, LLLG, NNNG, PPPG, y SSSG) conducen a la formación de cinco diglicéridos (OOG, LLG, NNG, PPG, y SSG), posteriormente cinco monoglicéridos (OG, LG, NG, PG, y SG) y cinco tipos de ácidos grasos libres (HO, HL, HN, HP, y HS). El modelo considera veinte reacciones (16 reversibles y 4 irreversibles) con 31 especies.

Tabla A 6. Modelo número 3 que considera el tipo de triglicérido, diglicérido, monoglicérido y formación de ácidos grasos [71].

1	$OOOG + AOH + AO^- \rightleftharpoons OOG + OE + AO^-$
---	--

2	$LLG + AOH + AO^- \rightleftharpoons LLG + LE + AO^-$
3	$NNNG + AOH + AO^- \rightleftharpoons NNG + NE + AO^-$
4	$PPPG + AOH + AO^- \rightleftharpoons PPG + PE + AO^-$
5	$SSSG + AOH + AO^- \rightleftharpoons SSG + SE + AO^-$
6	$OOG + AOH + AO^- \rightleftharpoons OG + OE + AO^-$
7	$LLG + AOH + AO^- \rightleftharpoons LG + LE + AO^-$
8	$NNG + AOH + AO^- \rightleftharpoons NG + NE + AO^-$
9	$PPG + AOH + AO^- \rightleftharpoons PG + PE + AO^-$
10	$SSG + AOH + AO^- \rightleftharpoons SG + SE + AO^-$
11	$OG + AOH + AO^- \rightleftharpoons G + OE + AO^-$
12	$LG + AOH + AO^- \rightleftharpoons G + LE + AO^-$
13	$NG + AOH + AO^- \rightleftharpoons G + NE + AO^-$
14	$PG + AOH + AO^- \rightleftharpoons G + PE + AO^-$
15	$SG + AOH + AO^- \rightleftharpoons G + SE + AO^-$
16	$AOH + OH^- \rightleftharpoons AO^- + W$
17	$OOOG + LLLG + NNNG + PPPG + SSSG + 15OH^- \rightarrow 15S + 5G$
18	$OE + LE + NE + PE + SE + 5OH^- \rightarrow 5S + 5AOH$
19	$HO + HL + HN + HP + HS + 5OH^- \rightarrow 5S + 5W$
20	$HO + HL + HN + HP + HS + 5AO^- \rightarrow 5S + 5AOH$

El modelo M3, representado en la Tabla A 6, involucra la obtención de 72 parámetros cinéticos (36 energías de activación y 36 factores pre-exponenciales).

El modelo M4, es el más general de los cuatro modelos propuestos, ya que agrupa solo a los jabones y mantiene en su estructura a todos los glicéridos y ésteres. Aunque el modelo considera 71 especies (35 triglicéridos, 15 diglicéridos, 5 monoglicéridos, 10 ésteres, 5 tipos de ácidos grasos libres, jabón, alcohol, glicerol, alcóxidos, hidróxido y agua) y 110 reacciones de las cuales 106 son reversibles y cuatro irreversibles. Se resuelven 432 parámetros cinéticos (216 factores pre-exponenciales y 216 energía de activación). Este último modelo propuesto por Chhabra debería ser utilizado o tomado como base de estudio para proponer el mecanismo de reacción de un catalizador que se encuentre en estudio para cuando se quiera considerar con mayor detalle la fuente de triglicéridos de manera específica. Incluso es más enfocada para su uso y propuesta en el uso de catalizadores de naturaleza ácida, porque se consideran la saponificación y a su vez la formación de jabones, y también cuando se utilicen aceites que contengan mayor cantidad de ácidos grasos libres [71].

ANEXO B- SISTEMA EXPERIMENTAL

Las metodologías presentadas en esta sección están basadas en principios de ingeniería de reactores y tienen como objetivo caracterizar y cuantificar los componentes y agentes participes en la transesterificación de triglicéridos en presencia de un catalizador másico, para la elección del mecanismo de reacción que describa el comportamiento observado experimentalmente. El sistema experimental, los datos y condiciones experimentales de la síntesis, caracterización y evaluación catalítica del ZnO-Na₂ZrO₃ catalizador másico utilizado en la reacción de transesterificación de triglicéridos, son de un trabajo de investigación previo [9].

A.B.1 REACTOR

Durante la realización de los experimentos, la reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo de doble cuello de 25 ml (1), conectado a un condensador Graham (2) (ambos con reducciones de juntas esmeriladas 24/40), un enfriador de agua (3) y un termómetro de vidrio de laboratorio de rango -20°-150°C (4). La Figura A 2 muestra el montaje experimental de los instrumentos descritos anteriormente. Se utilizó recirculación de agua fría dentro del condensador para mejorar el reflujo de metanol. La agitación de la mezcla reaccionante se controló mediante una barra magnética (5) recubierta con politetrafluoroetileno (PTFE) sobre una placa de calentamiento con agitación magnética (6). Debido a que es necesario suministrar energía para activar la reacción de transesterificación, se seleccionó y mantuvo constante la temperatura a 65°C en el matraz utilizando un baño de aceite. El sistema experimental se conceptualizó como un reactor intermitente con agitación operado de manera isotérmica.

La reacción de transesterificación de aceite para la producción de ésteres metílicos se llevó a cabo utilizando como reactivos metanol seco (J.T. Baker) y aceite de soya comercial de la marca Nutrioli (NOM51-SCFI-SSA12010) comprado en una tienda local en México.

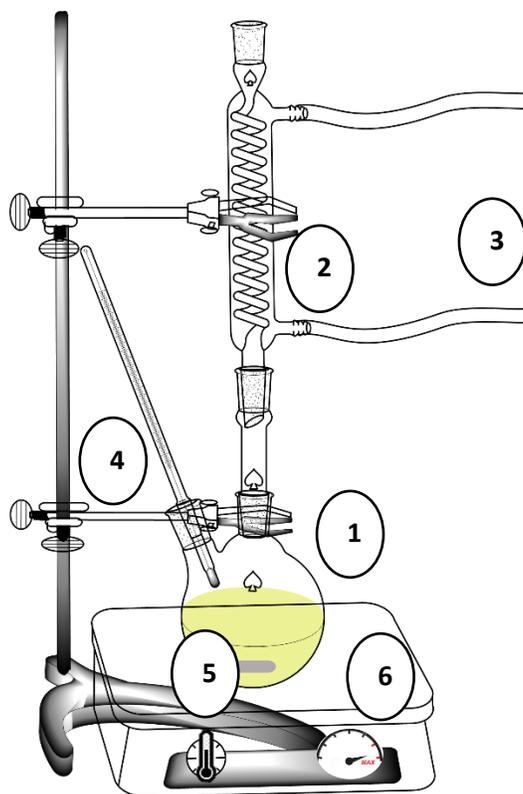
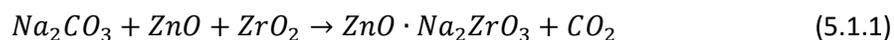


Figura A 2. Montaje experimental para la reacción de transesterificación de aceite en laboratorio (Elaboración propia en ChemDraw).

A.B.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE CINC-CIRCONATO DE SODIO ($ZnO \cdot Na_2ZrO_3$)

Para la síntesis del $ZnO-Na_2ZrO_3$ se utilizó óxido de circonio anhídrido (ZrO_2), óxido de cinc anhídrido (ZnO), y como precursor de sodio se utilizó al carbonato de sodio (Na_2CO_3) (todos los reactivos de Merck, ~99%) en proporción másica de 20%, 30% y 50% respectivamente, los cuales fueron mezclados en un mortero de ágata y colocados en un crisol de cerámica, de acuerdo con la Ecuación (5.1.1), de síntesis. Se realizó un tratamiento térmico en mufla (Thermo Scientific) hasta alcanzar los $700^\circ C$ mediante una rampa de calentamiento a $5^\circ C$ por minuto, manteniendo esa temperatura por 6 horas. El producto obtenido fue molido para su posterior caracterización.



El catalizador de $ZnO-Na_2ZrO_3$ se caracterizó por las siguientes técnicas:

La difracción de Rayos X (DRX) permitió caracterizar la estructura cristalina o amorfa del material sintetizado con el fin de identificar las fases obtenidas, su pureza, los residuos remanentes o fases secundarias, su tamaño medio de cristalita y sus parámetros cristalinos. Para identificar los parámetros del cristal para la fase sintetizada se utilizó un Bruker D8 Advance con ánodo de Cu midiendo de 15 a 70° (2Theta), con una velocidad de 6°/min.

La Figura A 3 muestra el difractograma obtenido del análisis DRX del polvo de catalizador analizado. En la que puede observarse la existencia de dos diferentes fases cristalinas, ZnO y Na₂ZrO₃, de acuerdo con su carta cristalográfica, el ICDD 01-079-0205 y ICDD 00-008-0242, respectivamente.

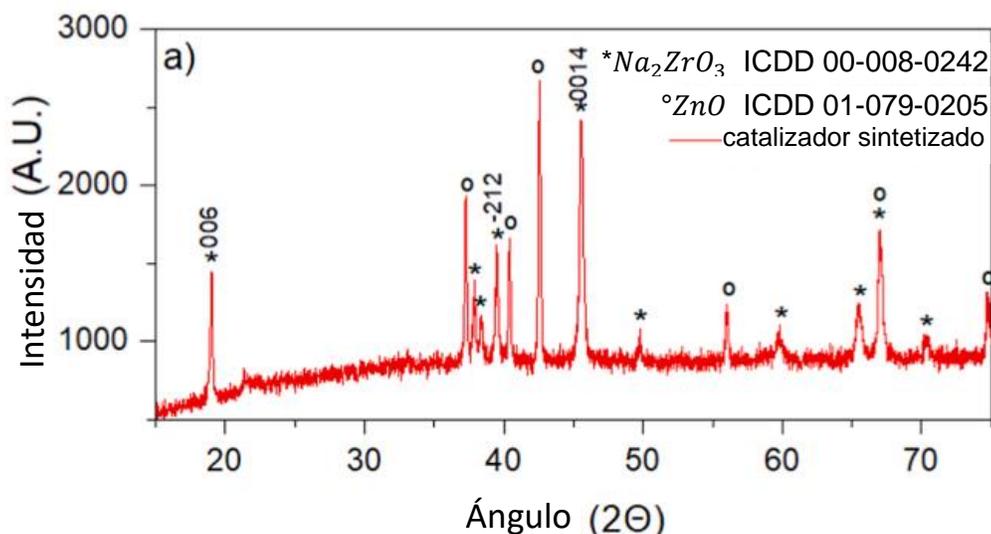


Figura A 3. Patrón de difracción de rayos X del catalizador compuesto sintetizado (ZnO-Na₂ZrO₃) utilizando el método cerámico.

La fase del ZnO presenta un plano de (1 0 1) con un espacio-d de 2.45 Å comúnmente observado en muestras de ZnO prístina. Con respecto a Na₂ZrO₃, trabajos de investigación previos reportan un plano de (0 0 14) con espacio-d de 5.37 Å, seguido por el plano (-2 1 2) con espacio-d de 2.29 Å, siendo en este caso más predominante el último.

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM por sus siglas en inglés), permitió obtener imágenes del catalizador utilizando un equipo JEOL JMS-7600F con un detector secundario de electrones superior e inferior (SEI y LEI, respectivamente) a una distancia de trabajo de 12mm y un potencial de aceleración de 20 kV para observar la morfología del catalizador y el tamaño de las partículas a diferentes aumentos.

La Figura A 4. muestra con diferentes aumentos las imágenes SEM adquiridas del catalizador en estudio.

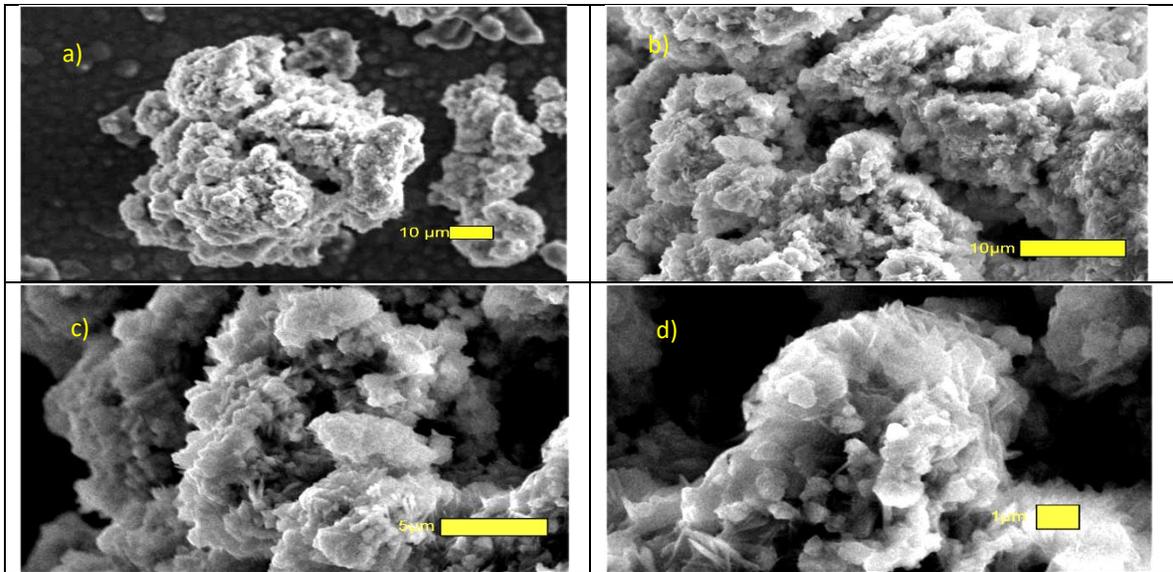


Figura A 4. Imágenes SEM recopiladas del catalizador compuesto sintetizado utilizando un detector secundario (sei) con diferentes aumentos: a) x1000, b) x2500, c) x5000, d) x10 000.

De la Figura A 4a, se puede observar que el material tiene un tamaño de partícula homogéneo con diámetro promedio de 50 μm . En la Figura A 4c, se comienzan a distinguir partículas con la estructura laminar del circonato de sodio, que se relaciona con un crecimiento lateral de partículas del cristal de ZnO. Ampliando más la imagen, en la Figura A 4d se puede observar que la estructura del material no es porosa, densa y con las láminas ocupando la mayor parte de la superficie del material.

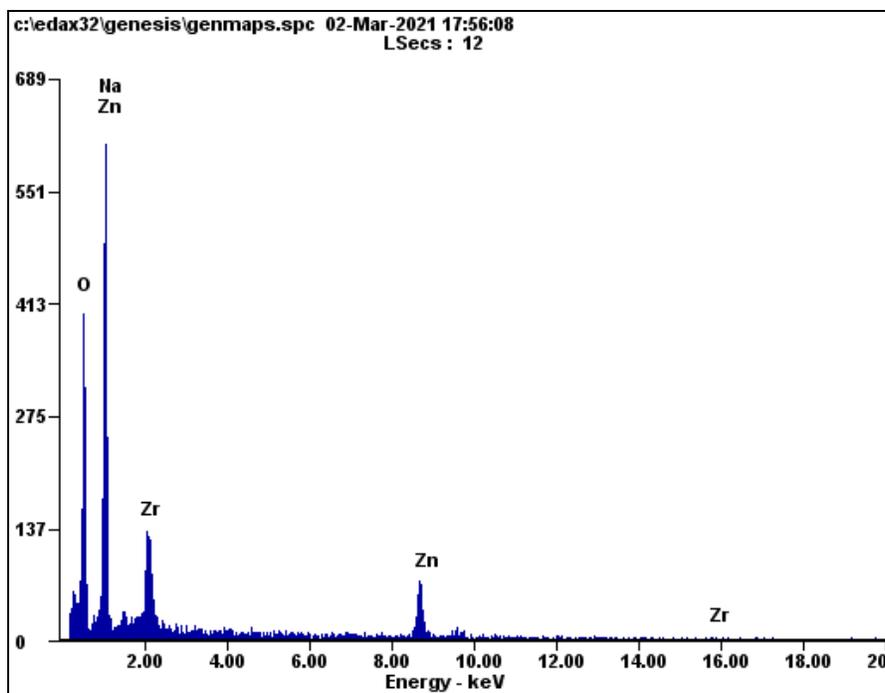


Figura A 5. Espectro EDX obtenido del detector de rayos X de la máquina SEM.

La Figura A 5 nos muestra el espectro EDX realizado al catalizador sintetizado, y realizando un análisis cuantitativo se encontró 34%wt oxígeno, 23.4% sodio, 23.4% cinc y 19.2% circonio, mostrando la composición total de los elementos en el catalizador de $ZnO \cdot Na_2ZrO_3$. No se observaron otros elementos contaminantes.

Mediante la fisisorción de nitrógeno, se midió el área de la superficie utilizando el volumen de cada molécula de nitrógeno aplicando el modelo Brunnauer-Emmett-Teller (BET)[72]. Esta técnica se utilizó para cuantificar el área específica y el volumen de poro del catalizador y se llevó a cabo en un equipo con sistema de adsorción volumétrica de nitrógeno Quanta Chrome con un proceso de desgasificación a 300°C durante 3 h.

Del análisis del área de superficie de respuesta, utilizando el modelo BET, en la Figura A 6 se observa que la isoterma de adsorción se ajusta con la denominada tipo II según la IUPAC, ver ANEXO G, la cual es particular de materiales no porosos. Podemos observar que no existe histéresis, lo que nos indica que la adsorción capilar de N_2 es mínima. El área superficial específica promedio obtenida es de $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$.

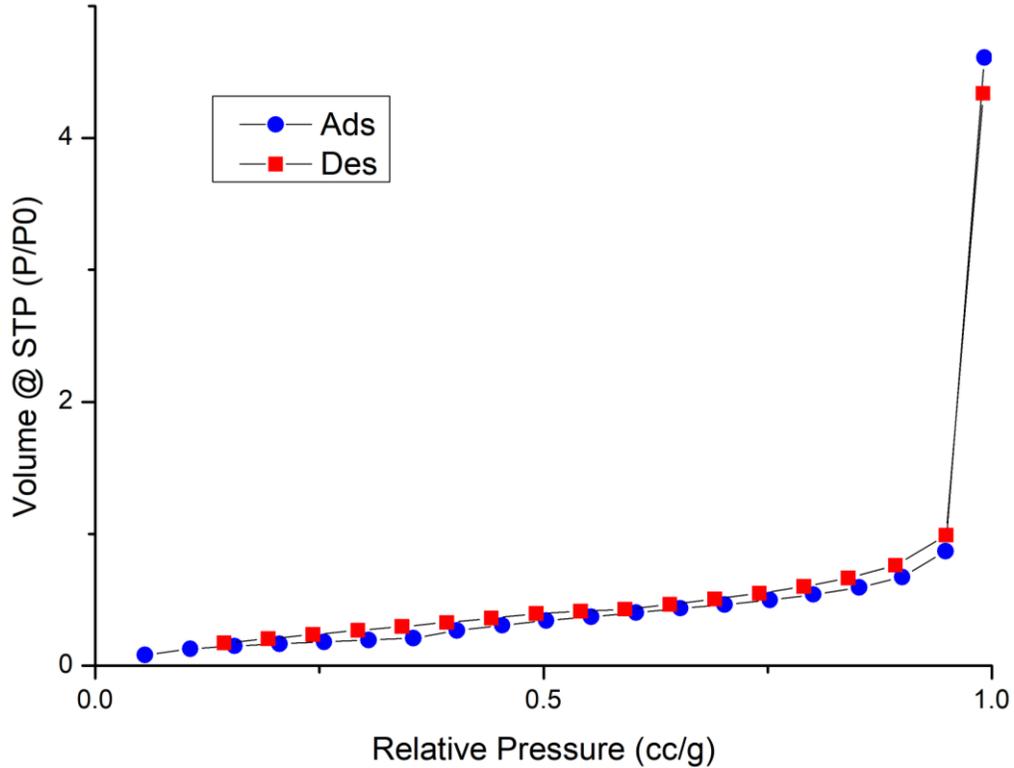


Figura A 6. Isoterma de adsorción tipo II de ZnO-Na₂ZrO₃ obtenido vía adsorción volumétrica de nitrógeno.

A.B.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Se realizaron dos tipos de experimentos en el reactor: a) la evaluación de la conversión del aceite de soja bajo diferentes condiciones de operación (Tabla A 7) al estado estacionario, para encontrar las condiciones óptimas de conversión y, b) la evaluación catalítica transitoria del material para analizar el comportamiento en función del tiempo de la reacción de la transesterificación a las condiciones de operación que llevan a su comportamiento óptimo en términos de la conversión de biodiésel, con relación metanol: aceite 16:1, 3% en peso de catalizador, a una velocidad de agitación constante, 500 rpm.

Tabla A 7. Dimensiones y condiciones de operación del reactor

Condiciones de operación	
Temperatura del reactor (°C)	65
Presión (atm)	1
Volumen (ml)	25
Relación molar CH ₃ OH: aceite	3, 9.5, 16
Cantidad del catalizador (%peso de aceite)	1, 3, 5.5, 10
Diámetro de partícula (µm)	50

Área específica ($m^2/g_{cat.}$)	< 1
Velocidad de agitación (rpm)	200, 450, 700

Para identificar las condiciones de operación que llevaron al comportamiento óptimo del reactor, se utilizó un diseño de experimentos tipo Box-Behnken (BBD), ver la Tabla A 8, que permitió seleccionar las mejores condiciones de operación a partir del análisis de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés), de la transesterificación y evaluar la actividad del catalizador másico ($ZnO-Na_2ZrO_3$) para la reacción de transesterificación del aceite de soya [73]. Dado que el BBD realiza una evaluación de optimización multivariada, este diseño requirió de tres niveles de cada factor o variable de reacción independiente que afectan la reacción de transesterificación. Las variables de reacción seleccionadas fueron la velocidad de agitación de 200 a 700 rpm, la cantidad del catalizador de 1 a 10 %peso en relación con el peso de aceite, y la relación metanol: aceite de 3:1 a 16:1. En el trabajo de investigación del que se tomaron los datos experimentales, se reporta que estas condiciones de operación se establecieron de acuerdo a los siguientes criterios: 200 rpm fue la velocidad de agitación mínima instrumental, 700 rpm era la velocidad antes de que se comenzará a producir un movimiento caótico tanto de la barra agitadora como del fluido (vórtices), 1% en peso era el mínimo peso medible con precisión, 10% era el peso máximo del catalizador que podría suministrarse, la relación molar 3: 1 de metanol: aceite es la cantidad estequiométrica mínima requerida para la reacción de transesterificación y 16: 1 es considerado como un margen seguro para que la reacción suceda adecuadamente, ya que a proporciones molares superiores a 18: 1 se reduce la conversión de FAME debido a la formación de una emulsión de glicerol-metanol [74]. Todos los experimentos se realizaron a volumen pseudo-constante, 25 ml [9].

Tabla A 8. Diseño experimental BBD estimado para establecer las condiciones experimentales de transesterificación sobre $ZnO-Na_2ZrO_3$ como catalizador heterogéneo.

Velocidad de agitación	Cantidad del catalizador (%peso)	Relación molar metanol: aceite
700	5.5	16
700	10	9.5
450	5.5	9.5
450	5.5	9.5
450	10	16
450	5.5	9.5
200	5.5	16
200	10	9.5
450	1	16
700	1	9.5
450	10	3
700	5.5	3
200	5.5	3
200	1	9.5
450	1	3

De la primera clase de experimentos, Tabla A 8, se seleccionaron como observaciones para la estimación de los parámetros cinéticos, únicamente aquellos experimentos realizados a 450 rpm.

Por ser la velocidad de agitación donde el impacto de las resistencias al transporte en la velocidad de reacción fue menor, y el proceso se encuentra bajo régimen de control cinético a 65°C. Además, es la velocidad de agitación en la que se aumenta la región de máxima conversión según el análisis a la superficie de respuesta, cuando se mantiene esta constante y sólo se observa el efecto de la cantidad de catalizador utilizado en la reacción o la relación molar metanol: aceite. La conversión de triglicéridos a ésteres metílicos de los experimentos seleccionados se muestra en la Tabla A 9.

Tabla A 9. Evaluación cinética del aceite de soya bajo diferentes condiciones de operación al estado estacionario y su conversión.

Velocidad de agitación	Cantidad del catalizador (%peso)	Relación molar metanol: aceite	% Conversión
450	5.5	9.5	95.7
450	10	16	94.7
450	1	16	73.6
450	10	3	53.6
450	1	3	8.5

La segunda clase de experimentos se llevó a cabo para entender el comportamiento transitorio de la reacción para la producción de biodiésel. En esta clase, se reprodujo un experimento cinco veces, midiendo la conversión de biodiésel al detener cada repetición a los 5, 15, 20, 30 y 60 minutos, respectivamente. En esta clase de experimentos se utilizaron las condiciones de operación reportadas en otro trabajo de investigación para circonato de sodio a 65°C, relación metanol: aceite 16:1, 3% en peso de catalizador, con una velocidad de agitación de 500 rpm [49]. Cada experimento se realizó individualmente para evitar afectar el volumen del reactor por la extracción de las alícuotas para su evaluación analítica.

En la Tabla A 10, se muestran los porcentajes de conversión obtenidos de la segunda clase de los experimentos. Este experimento se reprodujo cinco veces para obtener la información que se presenta en la Tabla A 10. El experimento transitorio obtenido a las condiciones de operación que llevaron a un comportamiento óptimo de la reacción: relación metanol: aceite 16:1, 3% en peso de catalizador, a una velocidad de agitación constante, 500 rpm.

Tabla A 10. Evaluación cinética para encontrar el tiempo óptimo de reacción midiendo la conversión de biodiésel.

Tiempo (min)	Conversión (%)
0	0
5	78.3
15	90.5
20	92.8
30	95.5
60	96.1

Se obtienen 45 datos a partir del análisis de la superficie de respuesta por interpolación a partir de los datos mostrados en la Tabla A 10, los cuales se considerarán en esta investigación para la determinación de los parámetros cinéticos. Estos datos se muestran en la Tabla A 11. Los valores de tiempo y conversión sombreados corresponden a las observaciones experimentales.

Tabla A 11. Observaciones interpoladas para la estimación de parámetros en transitorio.

Tiempo (h)	Conversión (%)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Tiempo (h)	Conversión (%)
0	0	0.0406	0.3830	0.666	0.9570
0.0015	1.28×10^{-15}	0.05	0.4717	0.75	0.9580
0.003	8.56×10^{-13}	0.06	0.5660	0.833	0.9590
0.0045	2.85×10^{-10}	0.07	0.6604	0.873	0.9595
0.006	6.34×10^{-08}	0.083	0.7830	0.883	0.9596
0.0075	1.06×10^{-05}	0.093	0.7976	0.893	0.9597
0.009	0.0014	0.117	0.8321	0.903	0.9598
0.0166	0.1566	0.167	0.8758	0.913	0.9600
0.0196	0.1849	0.2	0.8967	0.923	0.9601
0.0226	0.2132	0.25	0.9050	0.933	0.9602
0.0256	0.2415	0.283	0.9146	0.943	0.9603
0.0286	0.2698	0.333	0.9280	0.953	0.9604
0.0316	0.2981	0.417	0.9418	0.963	0.9606
0.0346	0.3264	0.5	0.9550	0.973	0.9607
0.0376	0.3547	0.583	0.9560	1	0.9610

Adicionalmente, se usan las condiciones de conversión máxima encontradas de la primer clase de experimentos, relación metanol: aceite 14:1, 4.4% en peso de catalizador, con una velocidad de agitación de 450 rpm, para los experimentos de reutilización del catalizador. Durante estos experimentos se mantiene el catalizador en el reactor, es decir, se utiliza el mismo catalizador solo lavándolo con metanol entre ciclos e incorporando únicamente lotes nuevos de metanol y aceite de soya durante 5 ciclos consecutivos [9]. Los productos finales se analizan mediante las técnicas analíticas a continuación mencionadas. Para evaluar el contenido de ésteres metílicos de cada uno de los experimentos realizados, una vez que concluyó la reacción de transesterificación al tiempo estacionario o durante su evaluación dinámica, se retiró el matraz con la mezcla de reacción, y se introdujo en un baño de hielo para detener la reacción. Posteriormente se transfirió el contenido del reactor a dos tubos de centrifuga de 15 ml para centrifugarse a 4500 rpm durante 15 min, esto con la intención de separar las tres fases, los ésteres metílicos (FAME), la mezcla glicerol-metanol y el catalizador, correspondientemente. Con una pipeta se extrajeron de los tubos el FAME y se transfirieron a un recipiente y se colocaron en una estufa a una temperatura mayor a 65°C para evaporar las trazas de metanol.

Se analizaron los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y el aceite de soya con un espectrómetro Bruker FTIR ALPHA con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). La vibración del metilo en el éster ($\text{CH}_3\text{-O-}$) a 1437 cm^{-1} se usó para construir la curva de calibración, y calcular la conversión de triglicéridos (conversión FT-IR etiquetada). Se analizaron los FTIR obtenidos y se compararon con grupos funcionales, modos de vibración y número de onda descritos para el aceite de soya y el

biodiésel producido a partir de la reacción de transesterificación [75,76]. Además, se utiliza resonancia magnética nuclear de Protón ($^1\text{H RMN}$) para determinar la estructura fina del biodiésel, y luego estimar la selectividad de la reacción de transesterificación. Este análisis se realizó en un equipo Bruker Ascender 500 disolviendo 30 mg de biodiésel en 1 ml de CDCl_3 .

Del análisis de estabilidad del catalizador que se realizó utilizando las condiciones que optimizaron la conversión del sistema de reacción, 4.4% peso de catalizador, 14:1 relación molar metanol: aceite y 500 rpm, se obtiene la Figura A 7 que muestra los productos de reacción determinados por análisis FT-IR, donde las principales señales relacionadas con ésteres metílicos (es decir, grupo $\text{H-CH}_2\text{-O}$ a 1197 cm^{-1} , y $\text{CH}_3\text{-O}$ -, anión metóxido vibración en 1437 cm^{-1}) son especies que se observan fuertemente en los dos primeros ciclos en las pruebas de reusabilidad, disminuyendo en cada ciclo de reacción.

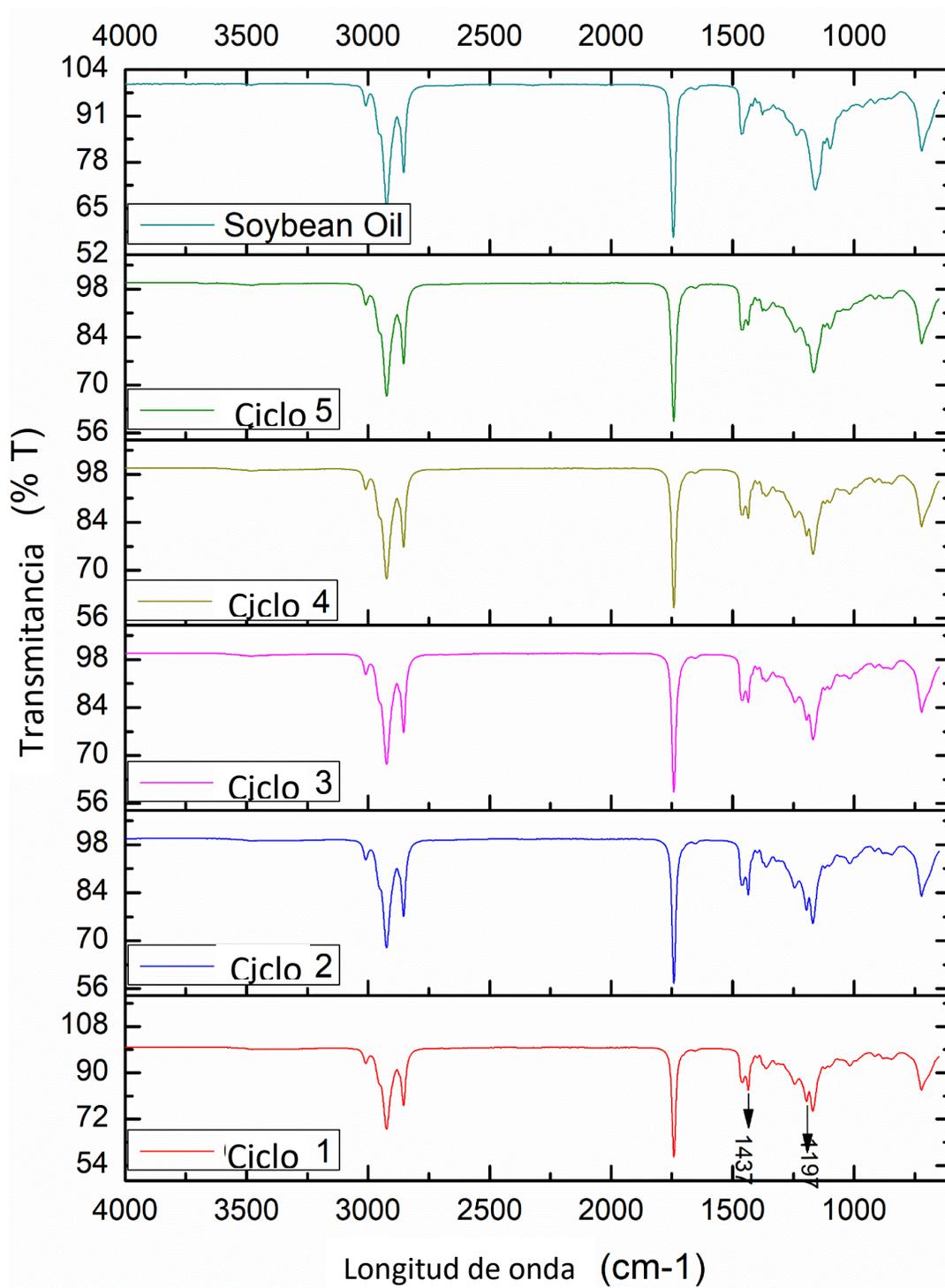


Figura A 7. Espectros FT-IR recolectados para el aceite de soya y productos de la reacción de transesterificación durante cinco ciclos consecutivos.

La Figura A 8 muestra las señales de H-RMN del aceite de soya y productos de reacción para cada ciclo. Como se observa, las señales se asocian principalmente con el linoleato de metilo a 3,65 ppm (éster metílico de ácido graso que pertenece al aceite), correspondiente al grupo $\text{CH}_3\text{-O}$. La señal alrededor de 4.25 ppm corresponde a protones de glicéridos que son evidencia de una transesterificación incompleta. Por lo tanto, la selectividad se estima calculando el área bajo las curvas de las señales 3.65 y 4.25, esto de acuerdo con la metodología reportada en la literatura [77].

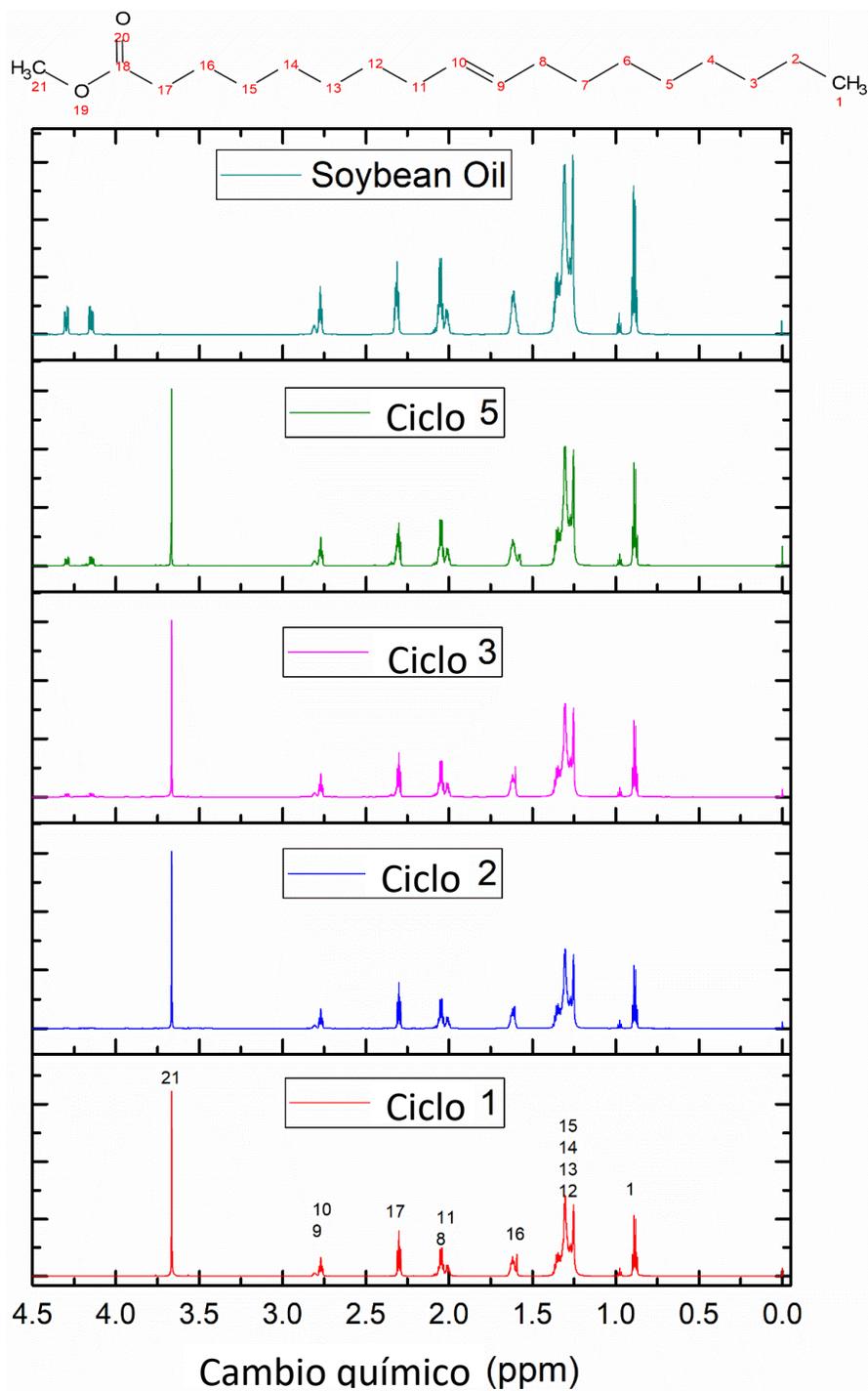


Figura A 8. Señales de RMN de diferentes ciclos consecutivos de la reacción de transesterificación. La región de la estructura de la molécula asociada con el cambio químico se muestra en la parte superior del gráfico.

La selectividad del biodiésel obtenida de la resonancia magnética (RMN) se comparó con la conversión calculada por FTIR, como se muestra en la Tabla A 12. De hecho, los valores de

selectividad calculados por RMN son superiores a los porcentajes de conversión obtenidos del método FTIR (por ejemplo, las vibraciones de glicéridos no se muestran en ciclos 1 y 2). Estas variaciones se producen en su mayoría debido a una mayor sensibilidad de RMN a fluctuaciones menores en las concentraciones dentro del sistema de reacción, por lo que sus resultados son más confiables.

Tabla A 12. Comparación del porcentaje de conversión y selectividad del biodiésel obtenido del análisis de las señales FT-IR y H-RMN, usando condiciones de operación optimizadas después de cinco ciclos.

Ciclo	%conversión FTIR	%selectividad RMN
1	96.5	100
2	93.0	99.5
3	68.8	80.7
4	73.1	-
5	43.2	62.2

Una comparación entre los difractogramas, Figura A 9, muestra que la presencia de la fase desprotonante (circonato de sodio) casi ha desaparecido, posiblemente debido a la afinidad del material con el metanol o la disolución de la fase de circonio provocada por el consumo de sodio de los glicerolatos (en lugar de protones).

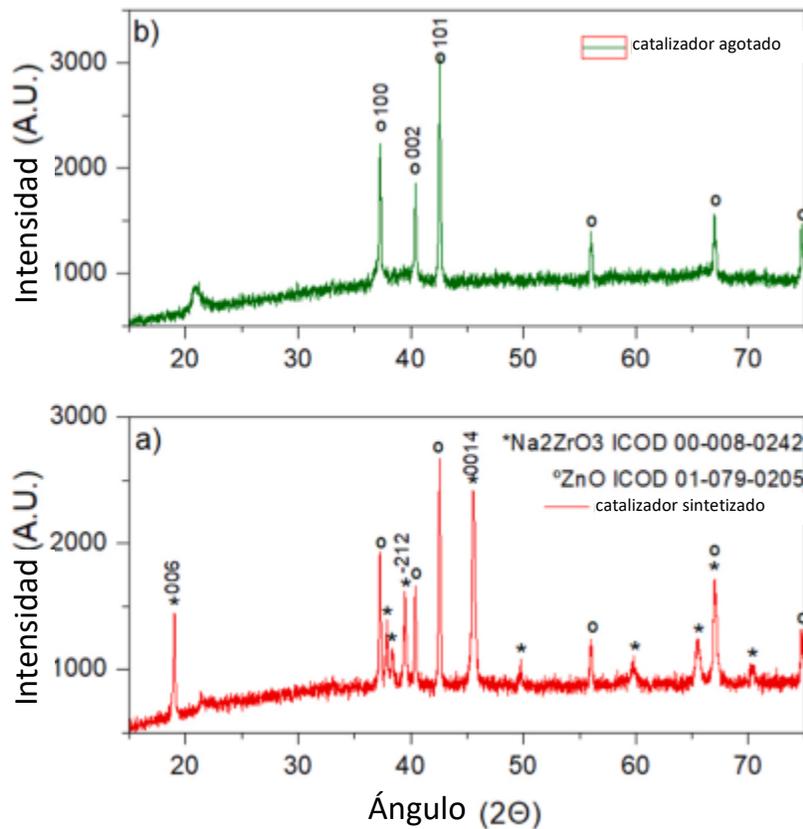


Figura A 9. Patrones XRD determinados a partir del catalizador: a) recién sintetizado y b) después de evaluación de reusabilidad.

Asimismo, se realizaron micrografías SEM, al catalizador nuevo y después de ser utilizado. El estudio mostró que la textura de la superficie y la morfología del circonato de sodio cambio significativamente, reduciendo el tamaño del cristal y volviéndose amorfo. Se encontró que el circonato de sodio y el ZnO deben ser fuertemente unidos para mejorar su reutilización.

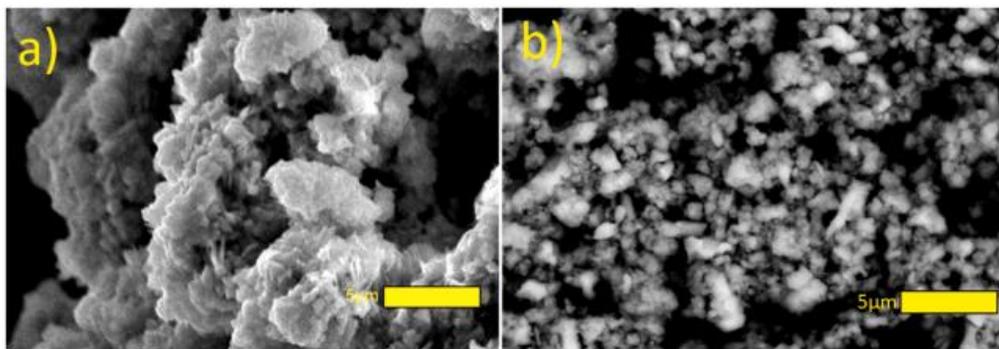


Figura A 10. Micrografías SEM determinados del catalizador: a) recién sintetizado y b) después de evaluación de reusabilidad.

ANEXO C- ESTRUCTURA Y DIMENSIONES DE LAS MOLÉCULAS REACTIVAS.

Es importante tener presente la estructura y dimensiones de las moléculas reactivas que se encuentra en la fase fluida, pues los fenómenos estéricos y tamaño de estas nos proporcionan información valiosa respecto a los fenómenos de transporte que son posibles dentro y fuera de la partícula catalítica no porosa ($\text{ZnO-Na}_2\text{ZrO}_3$). En la *Figura A 11* se ilustra la estructura molecular del metanol y en *Figura A 13* la estructura molecular de un triglicérido, el cual posee un tamaño de 5.8nm, en una relación 1:30 en dimensión con respecto al anión metóxido (56).

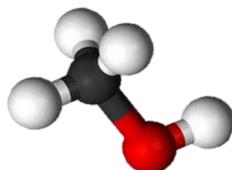


Figura A 11. Estructura molecular del metanol.

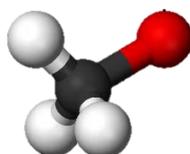


Figura A 12. Estructura molecular del anión metóxido.

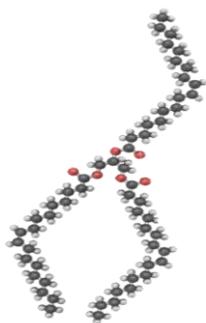


Figura A 13. Estructura molecular del triglicérido.

ANEXO D- MODELO DEL REACTOR

En este apartado se pueden encontrar las ecuaciones diferenciales correspondientes al modelo del reactor para el mecanismo Eley-Rideal y el mecanismo Inter-Metoxi.

Eley-Rideal

Fase dispersa	1	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_{TG}^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{TG}^{dp} - Kp_{TG} C_{TG}^f)$
	2	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_M^{dp}}{dt} = \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} * (C_M^{dp} - Kp_M C_M^f)$
	3	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_{ME}^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{ME}^{dp} - Kp_{ME} C_{ME}^f)$
	4	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_G^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_G^{dp} - Kp_G C_G^f)$
	5	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_{DG}^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{DG}^{dp} - Kp_{DG} C_{DG}^f)$
	6	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_{MG}^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{MG}^{dp} - Kp_{MG} C_{MG}^f)$
Fase fluida	7	$\varepsilon_f \frac{dC_{TG}^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{TG}^{iq} - C_{TG}^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{TG}^{dp} - Kp_{TG} C_{TG}^f)$
	8	$\varepsilon_f \frac{dC_M^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_M^{iq} - C_M^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_M^{dp} - Kp_M C_M^f)$
	9	$\varepsilon_f \frac{dC_{ME}^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{ME}^{iq} - C_{ME}^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{ME}^{dp} - Kp_{ME} C_{ME}^f)$
	10	$\varepsilon_f \frac{dC_G^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s * (C_G^{iq} - C_G^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_G^{dp} - Kp_G C_G^f)$
	11	$\varepsilon_f \frac{dC_{DG}^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{DG}^{iq} - C_{DG}^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{DG}^{dp} - Kp_{DG} C_{DG}^f)$
	12	$\varepsilon_f \frac{dC_{MG}^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{MG}^{iq} - C_{MG}^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{MG}^{dp} - Kp_{MG} C_{MG}^f)$
Inter-región química	13	$\varepsilon_s \frac{dC_{TG}^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{sf} a_s (C_{TG}^f - C_{TG}^{iq}) - \rho_s (r_1^s)$
	14	$\varepsilon_s \frac{dC_M^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{sf} a_s (C_M^f - C_M^{iq}) - 3\rho_s (r_{A1}^s)$
	15	$\varepsilon_s \frac{dC_{ME}^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{sf} a_s (C_{ME}^f - C_{ME}^{iq}) + \rho_s (r_1^s + r_2^s + r_3^s)$
	16	$\varepsilon_s \frac{dC_G^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{sf} a_s (C_G^f - C_G^{iq}) + \rho_s (r_3^s)$
	17	$\varepsilon_s \frac{dC_{DG}^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{sf} a_s (C_{DG}^f - C_{DG}^{iq}) + \rho_s (-r_2^s + r_1^s)$
	18	$\varepsilon_s \frac{dC_{MG}^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{sf} a_s (C_{MG}^f - C_{MG}^{iq}) + \rho_s (-r_3^s + r_2^s)$

Inter-Metoxi

Fase dispersa	1	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_{TG}^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{TG}^{dp} - K p_{TG} C_{TG}^f)$
	2	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_M^{dp}}{dt} = \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_M^{dp} - K p_M C_M^f)$
	3	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_{ME}^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{ME}^{dp} - K p_{ME} C_{ME}^f)$
	4	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_G^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_G^{dp} - K p_G C_G^f)$
	5	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_{DG}^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{DG}^{dp} - K p_{DG} C_{DG}^f)$
	6	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_{MG}^{dp}}{dt} = -\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{MG}^{dp} - K p_{MG} C_{MG}^f)$
Fase fluida	7	$\varepsilon_f \frac{dC_{TG}^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{TG}^{iq} - C_{TG}^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{TG}^{dp} - K p_{TG} C_{TG}^f)$
	8	$\varepsilon_f \frac{dC_M^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_M^{iq} - C_M^f) - \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_M^{dp} - K p_M C_M^f)$
	9	$\varepsilon_f \frac{dC_{ME}^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{ME}^{iq} - C_{ME}^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{ME}^{dp} - K p_{ME} C_{ME}^f)$
	10	$\varepsilon_f \frac{dC_G^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_G^{iq} - C_G^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_G^{dp} - K p_G C_G^f)$
	11	$\varepsilon_f \frac{dC_{DG}^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{DG}^{iq} - C_{DG}^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{DG}^{dp} - K p_{DG} C_{DG}^f)$
	12	$\varepsilon_f \frac{dC_{MG}^f}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{MG}^{iq} - C_{MG}^f) + \varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_{MG}^{dp} - K p_{MG} C_{MG}^f)$
Inter región química	13	$\varepsilon_s \frac{dC_{TG}^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{TG}^f - C_{TG}^{iq}) + \rho_s (-r_1^{iq})$
	14	$\varepsilon_s \frac{dC_M^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_M^f - C_M^{iq}) + \rho_s (-3r_A^s)$
	15	$\varepsilon_s \frac{dC_{ME}^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{ME}^f - C_{ME}^{iq}) + \rho_s (r_1^{iq} + r_2^{iq} + r_3^{iq})$
	16	$\varepsilon_s \frac{dC_G^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_G^f - C_G^{iq}) + \rho_s (r_{3i}^{iq})$
	17	$\varepsilon_s \frac{dC_{DG}^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{DG}^f - C_{DG}^{iq}) + \rho_s (r_{1i}^{iq} - r_2^{iq})$
	18	$\varepsilon_s \frac{dC_{MG}^{iq}}{dt} = \varepsilon_s k_{fs} a_s (C_{MG}^f - C_{MG}^{iq}) + \rho_s (r_{2i}^{iq} - r_3^{iq})$
	20	$\varepsilon_s \frac{dC_{Hiq^+}}{dt} = \rho_s (3r_{D1}^s - r_{1i}^{iq} - r_{2i}^{iq} - r_{3i}^{iq})$
	21	$\varepsilon_s \frac{dC_{MTiq^-}}{dt} = \rho_s (3r_{D1}^s - r_1^{iq} - r_2^{iq} - r_3^{iq})$
	22	$\varepsilon_s \frac{dC_{Ciq^-}}{dt} = \rho_s (r_3^{iq} - r_{3i}^{iq})$

23	$\varepsilon_s \frac{dC_{DGiq^-}}{dt} = \rho_s (r_1^{iq} - r_{1i}^{iq})$
24	$\varepsilon_s \frac{dC_{MGiq^-}}{dt} = \rho_s (r_2^{iq} - r_{2i}^{iq})$

ANEXO E- ANÁLISIS DIMENSIONAL DEL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA.

En esta sección se presenta el análisis de unidades de los términos de las tres fases que componen las ecuaciones acopladas el modelo del reactor.

Tabla A 13. Análisis dimensional del modelo de transferencia de masa para las 3 fases.

	Término	Unidades	
FASE DISPERSA	$\varepsilon_{dp} \frac{dC_i^{dp}}{dt}$	$\frac{m_{dp}^3 \text{ mmol}_i^{dp}}{m_R^3 m_{dp}^3 h}$	$\frac{\text{mmol}_i^{dp}}{m_R^3 h}$
	$\varepsilon_{dp} k_{dpf} a_{dp} (C_i^{dp} - K_{pi} C_i^f)$	$\frac{m_{dp}^3}{m_R^3 h} \left(\frac{\text{mmol}_i^{dp}}{m_{dp}^3} - \frac{\text{mmol}_i^{dp}}{\text{mmol}_i^f m_f^3 \approx m_{dp}^3} \right)$	$\frac{\text{mmol}_i^{dp}}{m_R^3 h}$
FASE FLUIDA	$\varepsilon_f \frac{dC_i^f}{dt}$	$\frac{m_f^3 \text{ mmol}_i^f}{m_R^3 m_f^3 h}$	$\frac{\text{mmol}_i^f}{m_R^3 h}$
	$\varepsilon_s k_{fs} a_i (C_i^{iq} - C_i^f)$	$\frac{m_s^3}{m_R^3 h} \left(\frac{\text{mmol}_i^s}{m_{iq}^3} \right)$	$\frac{\text{mmol}_i^f}{m_R^3 h}$
FASE SÓLIDA	$\varepsilon_s \frac{dC_i^{iq}}{dt}$	$\frac{m_s^3 \text{ mmol}_i^{iq}}{m_R^3 m_{iq}^3 h}$	$\frac{\text{mmol}_i^{iq}}{m_R^3 h}$
	$\varepsilon_s k_{sf} a_i (C_i^f - C_i^{iq})$	$\frac{m_s^3}{m_R^3 h} \left(\frac{\text{mmol}_i^f}{m_f^3 \approx m_{iq}^3} - \frac{\text{mmol}_i^{iq}}{m_{iq}^3} \right)$	$\frac{\text{mmol}_i^{iq}}{m_R^3 h}$
	R_i^K	$\frac{g_{cat} \text{ mmol}_i^{iq}}{m_R^3 g_{cat} h}$	$\frac{\text{mmol}_i^{iq}}{m_R^3 h}$

ANEXO F- VELOCIDADES DE REACCIÓN PARA ELEY RIDEAL E INTER-METOXI

Esta sección presenta el modelado cinético de los mecanismos Eley-Rideal (ER) e Inter-Metoxi, el cual es la representación matemática del mecanismo de reacción que ocurre en la superficie catalítica sobre ZnO-Na₂ZrO₃.

Modelo Eley-Rideal

Las velocidades de adsorción en la superficie, desorción y velocidades de reacción son las siguientes:

Adsorción de metanol	$r_{A1}^s = \overrightarrow{k_{A1}^s} N_T C_M^{iq} \theta_* - \overleftarrow{k_{A1}^s} N_T \theta_M$
Reacción y formación de especie MTH adsorbida	$r_{A2}^s = \overrightarrow{k_{A2}^s} N_T \theta_M - \overleftarrow{k_{A2}^s} N_T \theta_{MTH}$
Reacción 1	$r_1^s = \overrightarrow{k_1^s} N_T C_{TG}^{iq} \theta_{MTH} - \overleftarrow{k_1^s} N_T C_{ME}^{iq} C_{DG}^{iq} \theta_*$
Reacción 2	$r_2^s = \overrightarrow{k_2^s} N_T C_{DG}^{iq} \theta_{MTH} - \overleftarrow{k_2^s} N_T C_{ME}^{iq} C_{MG}^{iq} \theta_*$
Reacción 3	$r_3^s = \overrightarrow{k_3^s} N_T C_{MG}^{iq} \theta_{MTH} - \overleftarrow{k_3^s} N_T C_{ME}^{iq} C_G^{iq} \theta_*$

$\overrightarrow{k_{A1}^s}$	Constante de velocidad de la reacción A1 hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
$\overleftarrow{k_{A1}^s}$	Constante de velocidad de la reacción A1 hacia atrás, h^{-1}
$\overrightarrow{k_{A2}^s}$	Constante de velocidad de la reacción A2 hacia adelante, h^{-1}
$\overleftarrow{k_{A2}^s}$	Constante de velocidad de la reacción A2 hacia atrás, h^{-1}
$\overrightarrow{k_1^s}$	Constante de velocidad de la reacción r1 hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
$\overleftarrow{k_1^s}$	Constante de velocidad de la reacción r1 hacia atrás, $L^2 \text{ mmol}^{-2} \text{ h}^{-1}$
$\overrightarrow{k_2^s}$	Constante de velocidad de la reacción r2 hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
$\overleftarrow{k_2^s}$	Constante de velocidad de la reacción r2 hacia atrás, $L^2 \text{ mmol}^{-2} \text{ h}^{-1}$
$\overrightarrow{k_3^s}$	Constante de velocidad de la reacción r3 hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
$\overleftarrow{k_3^s}$	Constante de velocidad de la reacción r3 hacia atrás, $L^2 \text{ mmol}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Las velocidades de las especies involucradas (TG, M, ME, DG, MG, G) triglicérido, metanol, ésteres metílicos, diglicérido, monoglicérido y glicerol respectivamente y las velocidades de reacción de las especies adsorbidas (M*, MTH*) metanol adsorbido, especie intermediaria adsorbida, son las siguientes:

$$R_{TG}^{ER} = \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{TG_{s,j}} r_{TG_{s,j}} = (-r_1^s)$$

$$R_{DG}^{ER} = \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{DG_{s,j}} r_{DG_{s,j}} = (-r_2^s + r_1^s)$$

$$R_{MG}^{ER} = \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{MG_{s,j}} r_{MG_{s,j}} = (-r_3^s + r_2^s)$$

$$R_M^{ER} = \rho_s \sum_{j=1}^N v_{M_{s,j}}, r_{M_{s,j}} = (-3r_{A1}^s)$$

$$R_{ME}^{ER} = \rho_s \sum_{j=1}^N v_{ME_{s,j}}, r_{ME_{s,j}} = r_1^s + r_2^s + r_3^s$$

$$R_G^{ER} = \rho_s \sum_{j=1}^N v_{G_{s,j}}, r_{G_{s,j}} = r_3^s$$

$$N_T \frac{d\theta_M}{dt} = 3r_{A1}^s - 3r_{A2}^s$$

$$N_T \frac{d\theta_{MTH}}{dt} = 3r_{A2}^s - r_1^s - r_2^s - r_3^s$$

El balance global de la fracción de sitios cubiertos y disponibles corresponde a:

$$1 = \theta_* + \theta_M + \theta_{MTH}$$

Modelo Inter-Metoxi

La adsorción superficial, desorción y velocidades de reacción pueden expresarse tal que:

Adsorción de metanol

$$r_A^s = \overrightarrow{k_A^s} N_T C_M^{iq} \theta_* - \overleftarrow{k_A^s} N_T \theta_M$$

Desorción de anión metóxido

$$r_{D1}^s = \overrightarrow{k_{D1}^s} N_T \theta_M - \overleftarrow{k_{D1}^s} N_T C_{H^+}^{iq} C_{MT^-}^{iq} \theta_*$$

Reacción 1

$$r_1^{iq} = \overrightarrow{k_1^{iq}} C_{TG}^{iq} C_{MT^-}^{iq} - \overleftarrow{k_1^{iq}} C_{ME}^{iq} C_{DG^-}^{iq}$$

Formación de DG

$$r_{1i}^{iq} = \overrightarrow{k_{1i}^{iq}} C_{DG^-}^{iq} C_{H^+}^{iq}$$

Reacción 2

$$r_2^{iq} = \overrightarrow{k_2^{iq}} C_{DG}^{iq} C_{MT^-}^{iq} - \overleftarrow{k_2^{iq}} C_{MG^-}^{iq}$$

Formación de MG

$$r_{2i}^{iq} = \overrightarrow{k_{2i}^{iq}} C_{MG^-}^{iq} C_{H^+}^{iq}$$

Reacción 3

$$r_3^{iq} = \overrightarrow{k_3^{iq}} C_{MG}^{iq} C_{MT^-}^{iq} - \overleftarrow{k_3^{iq}} C_{G^-}^{iq}$$

Formación de G

$$r_{3i}^{iq} = \overrightarrow{k_{3i}^{iq}} C_{G^-}^{iq} C_{H^+}^{iq}$$

$$\overrightarrow{k_A^s}$$

Constante de velocidad de la reacción A hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} h^{-1}$

$$\overleftarrow{k_A^s}$$

Constante de velocidad de la reacción A hacia atrás, h^{-1}

$$\overrightarrow{k_{D1}^s}$$

Constante de velocidad de la reacción D1 hacia adelante, h^{-1}

$$\overleftarrow{k_{D1}^s}$$

Constante de velocidad de la reacción AD1 hacia atrás, h^{-1}

$$\overrightarrow{k_1^{iq}}$$

Constante de velocidad de la reacción r1 hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} h^{-1}$

$$\overleftarrow{k_1^{iq}}$$

Constante de velocidad de la reacción r1 hacia atrás, $L^2 \text{ mmol}^{-2} h^{-1}$

$$\begin{array}{l} \overrightarrow{k_{1l}^{iq}} \\ \overrightarrow{k_2^{iq}} \\ \overleftarrow{k_2^{iq}} \\ \overrightarrow{k_{2l}^{iq}} \\ \overrightarrow{k_3^{iq}} \\ \overleftarrow{k_3^{iq}} \\ \overrightarrow{k_{3l}^{iq}} \end{array}$$

Constante de velocidad de la reacción r1i hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Constante de velocidad de la reacción r2 hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Constante de velocidad de la reacción r2 hacia atrás, $L^2 \text{ mmol}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Constante de velocidad de la reacción r2i hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Constante de velocidad de la reacción r3 hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Constante de velocidad de la reacción r3 hacia atrás, $L^2 \text{ mmol}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Constante de velocidad de la reacción r3i hacia adelante, $L \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

La velocidad de reacción de las especies involucradas para este mecanismo (TG_{iq} , M_{iq} , DG_{iq} , MG_{iq} , G_{iq} , DG_{iq}^- , MG_{iq}^- , G_{iq}^- , M_{iq}^+ , MT_{iq}^-) y la velocidad de reacción del metanol adsorbido (M^*) pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} R_{TG}^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{TG_{iq,j}} r_{TG_{iq,j}} = (-r_1^{iq}) \\ R_M^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{M_{iq,j}} r_{M_{iq,j}} = (-3r_A^S) \\ R_{ME}^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{ME_{iq,j}} r_{ME_{iq,j}} = (r_1^{iq} + r_2^{iq} + r_3^{iq}) \\ R_{DG}^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{DG_{iq,j}} r_{DG_{iq,j}} = (r_{1i}^{iq} - r_2^{iq}) \\ R_{DG^-}^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{DG_{iq,j}^-} r_{DG_{iq,j}^-} = (r_1^{iq} - r_{1i}^{iq}) \\ R_{MG}^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{MG_{iq,j}} r_{MG_{iq,j}} = (r_{2i}^{iq} - r_3^{iq}) \\ R_{MG^-}^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{MG_{iq,j}^-} r_{MG_{iq,j}^-} = (r_2^{iq} - r_{2i}^{iq}) \\ R_G^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{G_{iq,j}} r_{G_{iq,j}} = r_{3i}^{iq} \\ R_{G^-}^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{G_{iq,j}^-} r_{G_{iq,j}^-} = r_3^{iq} - r_{3i}^{iq} \\ R_{H^+}^{IM} &= \rho_s \sum_{j=1}^N \nu_{H_{iq,j}^+} r_{H_{iq,j}^+} = 3r_{D1}^S - r_{1i}^{iq} - r_{2i}^{iq} - r_{3i}^{iq} \end{aligned}$$

$$R_{MT}^{IM} = \rho_s \sum_{j=1}^N v_{MT_{iq,j}^-} r_{MT_{iq,j}^-} = 3r_{D1}^s - r_1^{iq} - r_2^{iq} - r_3^{iq}$$

$$N_T \frac{d\theta_M}{dt} = 3r_A^s - 3r_{D1}^s$$

Y el balance global de la fracción de sitios:

$$\theta_* + \theta_M = 1$$

ANEXO G- CONSTANTES DE EQUILIBRIO, DE ADSORCIÓN Y DE REACCIÓN.

En la Tabla A 14 se encuentran los valores de las constantes de equilibrio, tanto de adsorción como de reacción para cada paso de reacción en el mecanismo Eley-Rideal (ER) e Inter-Metoxi.

Tabla A 14. Constantes de equilibrio de los pasos de reacción correspondientes a cada mecanismo de reacción, ER e Inter-Metoxi.

<i>Eley-Rideal</i>	<i>Inter-Metoxi</i>
Constante de equilibrio	
$K_{A1} = \frac{\overrightarrow{k_{A1}^s}}{\overleftarrow{k_{A1}^s}} = 6.05 \times 10^{-2} L \text{ mmol}^{-1}$	$K_A = \frac{\overrightarrow{k_A^s}}{\overleftarrow{k_A^s}} = 7.94 \times 10^{-4} L \text{ mmol}^{-1}$
$K_{A2} = \frac{\overrightarrow{k_{A1}^s}}{\overleftarrow{k_{A2}^s}} = 9.09 \times 10^6$	$K_{D1} = \frac{\overrightarrow{k_{D1}^s}}{\overleftarrow{k_{D1}^s}} = 2.82 \times 10^6 L \text{ mmol}^{-1}$
$K_1 = \frac{\overrightarrow{k_1^s}}{\overleftarrow{k_1^s}} = 2.35 \times 10^8 L \text{ mmol}^{-1}$	$K_{r1} = \frac{\overrightarrow{k_1^{iq}}}{\overleftarrow{k_1^{iq}}} = 5.24 \times 10^6 L \text{ mmol}^{-1}$
$K_2 = \frac{\overrightarrow{k_2^s}}{\overleftarrow{k_2^s}} = 8.75 \times 10^{-1} L \text{ mmol}^{-1}$	$K_{r2} = \frac{\overrightarrow{k_2^{iq}}}{\overleftarrow{k_2^{iq}}} = 9 \times 10^{11} L \text{ mmol}^{-1}$
$K_3 = \frac{\overrightarrow{k_3^s}}{\overleftarrow{k_3^s}} = 5.42 \times 10^2 L \text{ mmol}^{-1}$	$K_{r3} = \frac{\overrightarrow{k_3^{iq}}}{\overleftarrow{k_3^{iq}}} = 1.13 \times 10^3 L \text{ mmol}^{-1}$

De la Tabla A 14 podemos observar que la constante de adsorción del modelo ER, K_{A1} , es mayor comparada con la K_A del modelo Inter-Metoxi, es decir, es más factible que el equilibrio se desplace para formar metanol adsorbido mediante el mecanismo ER. Por otro lado, el valor de la segunda constante de equilibrio en ambos modelos es muy grande, lo que nos dice que en el equilibrio prácticamente solo existen los productos de tales reacciones, es decir, especie MTH adsorbida, para el mecanismo ER, y metanol adsorbido para el modelo Inter-Metoxi, además ambas constantes tienen el mismo orden de magnitud.

También se observa en el valor de las constantes de equilibrio dos y tres que corresponden a la reacción de las especies intermediarias DG y MG, existe mayor probabilidad de que estas especies sean producidas/consumidas, para el mecanismo Inter-Metoxi.

ANEXO H- TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La Figura A 14 presenta las seis clases de clasificación de isothermas de adsorción que han sido observados y sobre los cuales puede explicarse la adsorción en un material catalítico.

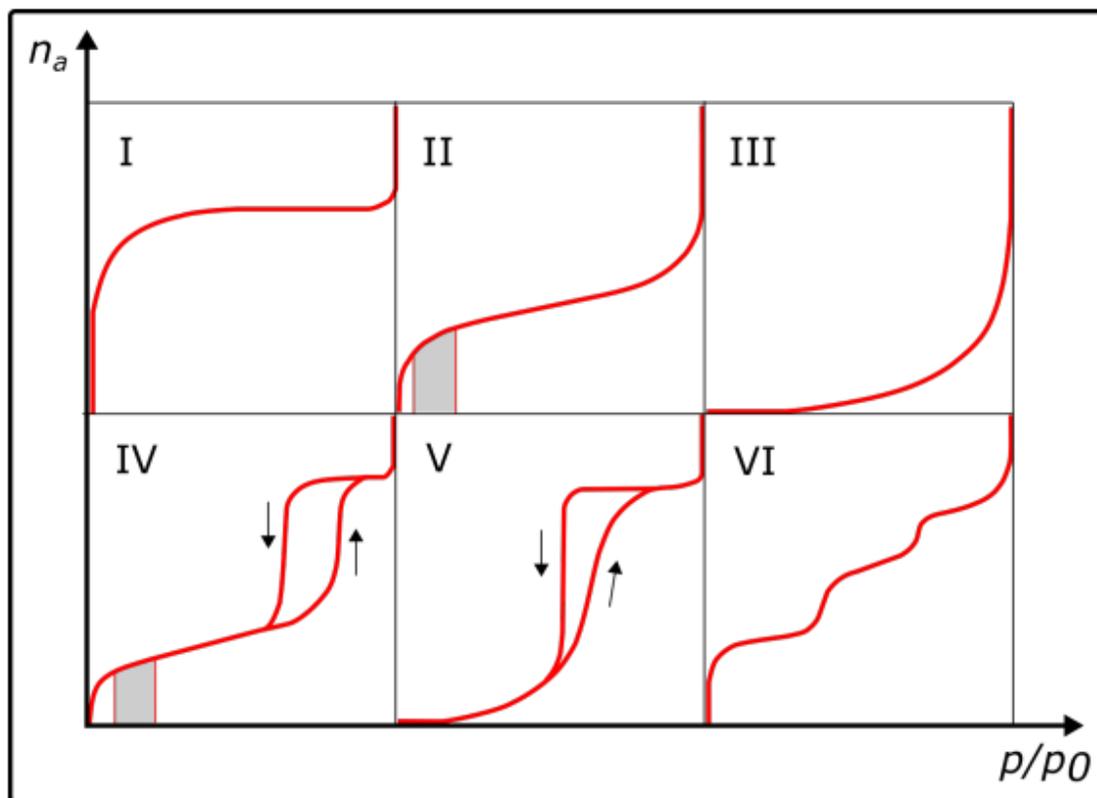


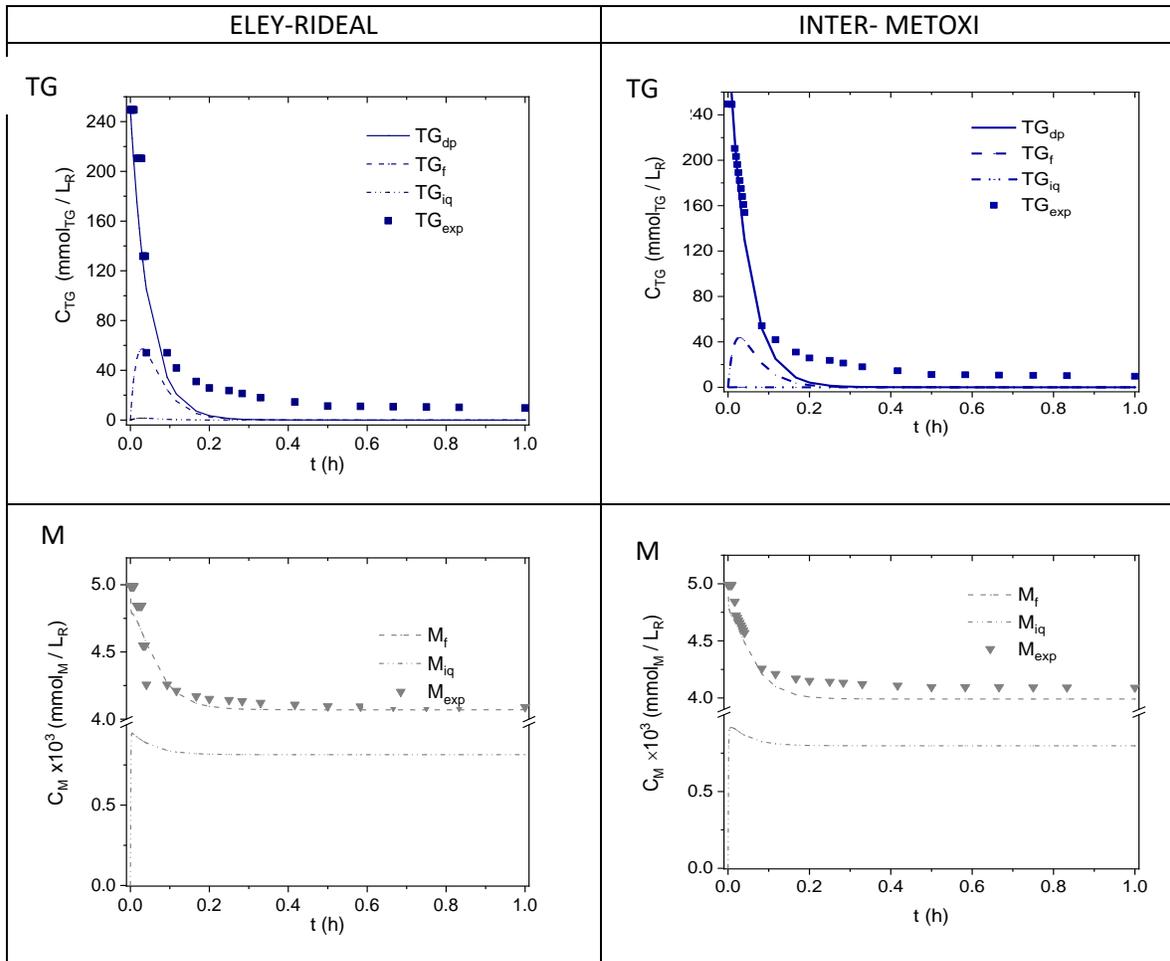
Figura A 14. Tipos de isothermas de adsorción. [72]

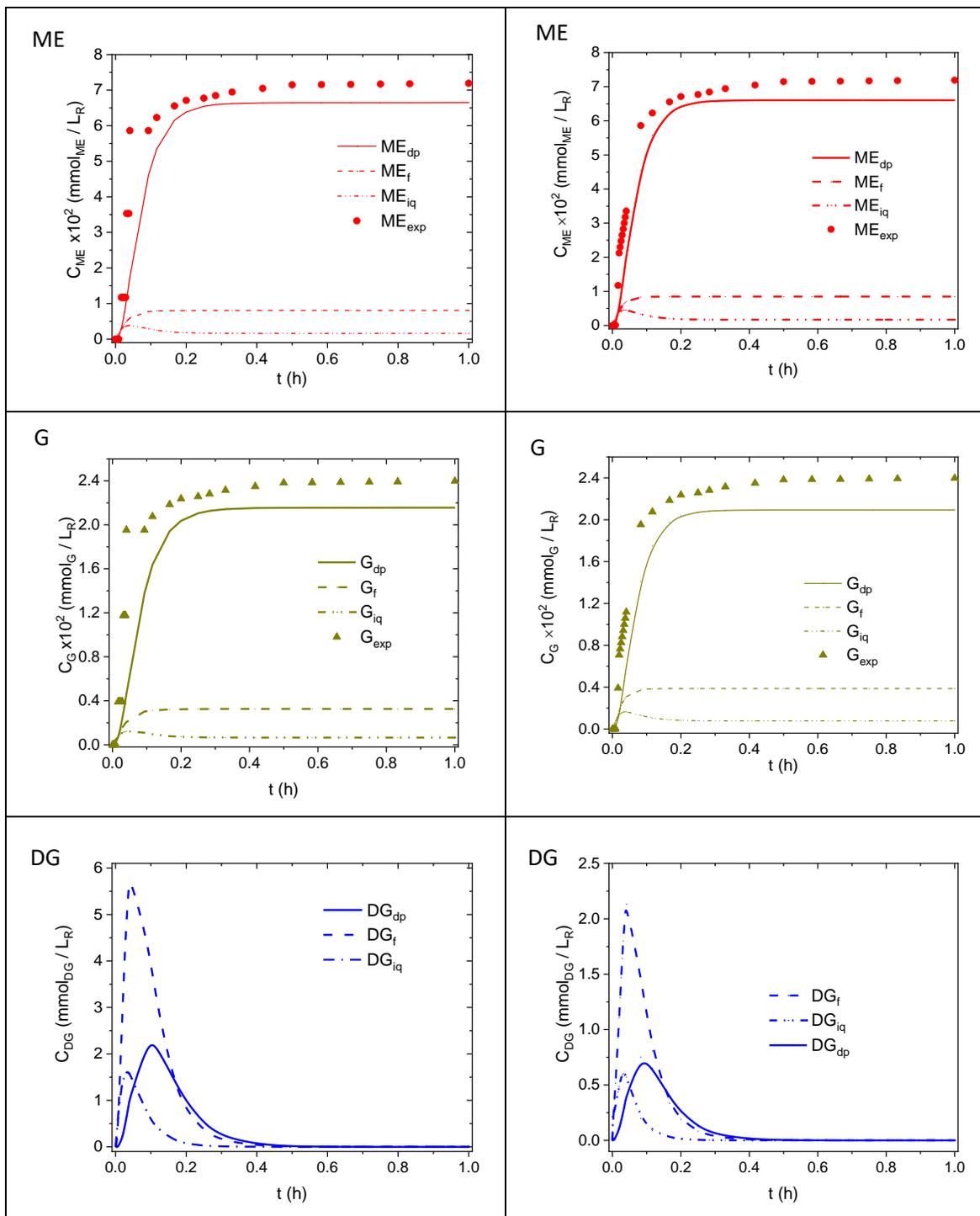
Las isothermas de tipo I se encuentran cuando la adsorción se limita a unas pocas capas moleculares con polvos microporosos cuyo tamaño de poro no exceda de unos pocos diámetros moleculares de adsorbato. La adsorción física que produce el tipo I isoterma indica que los poros son microporosos y que la superficie expuesta reside casi exclusivamente dentro de los microporos, que una vez llenos de adsorbato, deje poca o ninguna superficie externa para adsorción adicional. Las isothermas de tipo II son encontradas cuando la adsorción ocurre en polvos no porosos o polvos con diámetros de poro mayores que los microporos. Los puntos de inflexión de la isoterma generalmente ocurren cerca de la finalización de la primera monocapa adsorbida. Las isothermas de tipo III se caracterizan principalmente por calores de adsorción que son menor que el calor de licuefacción del adsorbato. Así, a medida que avanza la adsorción, la adsorción adicional se facilita porque la interacción del adsorbato con un capa adsorbida es mayor que la interacción con la superficie adsorbente. Las isothermas de tipo IV ocurren en adsorbentes porosos que poseen poros en el rango del radio de

aproximadamente 15-1000 Angstroms (Å). Las isothermas de tipo V resultan de pequeños potenciales de interacción adsorbato-adsorbente similar a las isothermas de tipo III. Sin embargo, las isothermas tipo V también están asociadas con poros en el mismo rango que los de las isothermas tipo IV. El isoterma tipo VI corresponde a una isoterma tipo IV con el comportamiento de un material no poroso. La presencia de capilaridad en una determinada superficie puede dar lugar a la aparición de histéresis entre las isothermas de adsorción y desorción [72].

ANEXO I- CAMBIO DE CONCENTRACIÓN DE LA ESPECIE EN FASE DP, F, IQ Y EXPERIMENTAL.

Las gráficas contenidas en la Figura A 15 representan el cambio en la concentración de las especies TG, M, ME, G, DG y MG con respecto al tiempo en cada fase en la que se encuentran y transportan (dispersa, fluida, Inter región química, y observaciones experimentales), para el modelo Eley-Rideal e Inter-Metoxi.





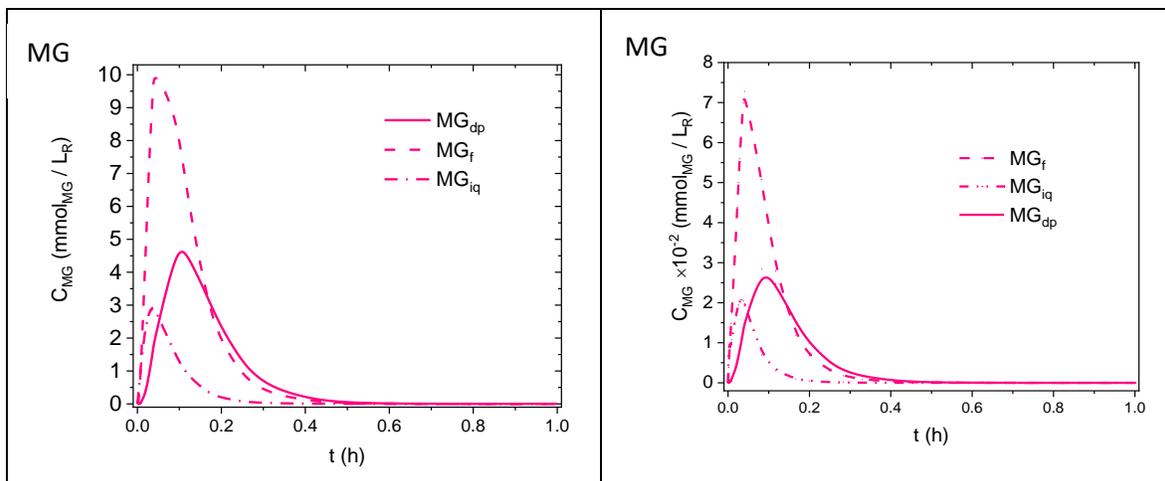


Figura A 15. Cambio en la concentración con respecto al tiempo de las especies TG, M, ME, G, DG y MG para los mecanismos ER e Inter-Metoxi.

De las cuales podemos observar que las especies en ambos modelos siguen el mismo comportamiento en cuanto a mayor concentración de determinada especie en la fase en la que se transporta. Los intermediarios, DG y MG, se concentran mayormente en la fase fluida, pero ambas se consumen completamente alrededor de las 0.4h, lo que confirmaría la conclusiones de muchos otros trabajos de investigación, que desprecian la formación de estas especies y ni las consideran para la solución de sus propuestas de modelo. Además, a inicios de la reacción el TG, después de transportarse a través de las fases se encuentra en mayor concentración en la fase fluida, con lo que se podría suponer que reacciona desde fase fluida con el anión metóxido desorbido.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00155

Matrícula: 2202800120

Estudio del mecanismo de reacción de la transesterificación de triglicéridos utilizando $ZnO-Na_2ZrO_3$ como catalizador para la producción de biodiesel.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 18:30 horas del día 15 del mes de junio del año 2023 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES
DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR
DR. JOSE ANTONIO COLIN LUNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: LAURA ADRIANA GUERRERO GUDIÑO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

A PROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



LAURA ADRIANA GUERRERO GUDIÑO
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

VOCAL

DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR

SECRETARIO

DR. JOSE ANTONIO COLIN LUNA