

**MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE LA TRANSESTERIFICACIÓN EN FASE
HOMOGÉNEA DEL ACEITE SINTÉTICO DE MICROALGAS**

**JUAN ANDRÉS CORREA PRIETO
KAREN NATHALY VILLAMIZAR DÍAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE LA TRANSESTERIFICACIÓN EN FASE
HOMOGÉNEA DEL ACEITE SINTÉTICO DE MICROALGAS**

JUAN ANDRÉS CORREA PRIETO

KAREN NATHALY VILLAMIZAR DÍAZ

**Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

VIATCHESLAV KAFAROV

Ingeniero Químico Ph.D.

Co-Director

VLADIMIR PLATA

Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía, por su acogida, apoyo y colaboración.

Al Doctor Viatcheslav Kafarov, por su dirección.

Al Codirector Vladimir Plata, por su acompañamiento, paciencia y dedicación en cada etapa del proyecto.

A nuestros profesores y compañeros, por sus enseñanzas, sus consejos, conocimientos y tiempos compartidos.

A los Técnicos del Laboratorio de Procesos de la Escuela de Ingeniería Química, "Eduardo y Wilson" por su compañía y colaboración en la etapa experimental del proyecto.

Finalmente a la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER por darnos la oportunidad de una formación integral como Ingenieros Químicos.

DEDICATORIA

A Dios, fuente de vida y sabiduría

*A nuestros padres, por todo el amor, la confianza e incondicional
Apoyo en este primer gran sueño.*

A todos aquellos que hacen parte de nuestro día a día con sus alegrías y buenos deseos.

Karen Villamizar y Juan Andrés Correa

...Y a ustedes Henry y sofía, los motores de mi vida.

Karen N. Villamizar.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	17
2. MATERIALES Y MÉTODOS	20
2.1. Preparación del aceite sintético de microalgas	20
2.2 Transesterificación y muestreo.....	20
2.3 Análisis del biodiesel por cromatografía líquida de alto desempeño.	21
2.4 Determinación de los coeficientes cinéticos.	21
2.5 Determinación de energías de activación.....	23
2.6 Simulación y validación del modelo cinético	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
3.1 Coeficientes cinéticos y energías de activación	28
3.2 Simulación y evaluación del modelo cinético.....	30
4. CONCLUSIONES	32
5. RECOMENDACIONES.....	33
6. BIBLIOGRAFÍA.....	34

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición del aceite sintético de microalgas	20
Tabla 2. Coeficientes cinéticos de la transesterificación básica del aceite sintético de microalga con Metanol a las temperaturas de 45, 55 y 65°C.	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de la transesterificación	17
Figura 2. Mecanismo de reacción de transesterificación	18
Figura 3. Set de ecuaciones de velocidad que rigen el modelo de segundo orden para la reacción de transesterificación.....	19
Figura 4. Sistema de ecuaciones lineales a resolver.	23
Figura 5. Efecto de la temperatura en la producción de ésteres (E) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.	25
Figura 6. Efecto de la temperatura en la conversión de triglicéridos (TG) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.	26
Figura 7. Efecto de la temperatura en la producción de glicerina (GL) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.	26
Figura 8. Efecto de la temperatura en la conversión de monoglicéridos (MG) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.	27
Figura 9. Efecto de la temperatura en la conversión de diglicéridos (DG) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.	27
Figura 10. Determinación energías de activación con Arrhenius.	30
Figura 11. Simulación formación de ésteres.	31
Figura 12. Simulación consumo de TG y formación de glicerina	31

RESUMEN

TITULO: MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE LA TRANSESTERIFICACIÓN EN FASE HOMOGÉNEA DEL ACEITE SINTÉTICO DE MICROALGAS*

AUTORES: CORREA PRIETO JUAN ANDRÉS**

VILLAMIZAR DÍAZ KAREN NATHALY**

PALABRAS CLAVES: Biodiesel, aceite de microalgas, transesterificación, coeficientes cinéticos, catálisis básica.

CONTENIDO:

En este trabajo se llevó a cabo la transesterificación del aceite sintético de microalgas con metanol utilizando hidróxido de sodio como catalizador (1% wt. en base al peso del aceite), en un reactor batch (2 Litros) de mezcla perfecta a tres temperaturas diferentes (45, 55 y 65 °C) con el propósito de determinar las constantes de velocidad de reacción (K_1 a k_6) y establecer el efecto de la temperatura sobre estas constantes. El aceite sintético de microalgas simuló el perfil de ácidos grasos contenidos en el aceite de *Chlorella vulgaris* y fue usado debido a la dificultad actual de conseguir el aceite puro en las cantidades requeridas para este estudio. Los resultados experimentales se ajustaron a un modelo cinético de segundo orden, reportado como el más adecuado para llevar a cabo la transesterificación de aceites vegetales, con una desviación media relativa de 6,42% entre los datos experimentales y los simulados en el software Matlab - Simulink. Se determinó como la mejor temperatura 55°C, ya que a esta temperatura se favorece en mayor medida la formación de ésteres metílicos. Este trabajo representa un primer esfuerzo en el estudio cinético de la transesterificación de aceites de microalgas para la producción de biodiesel.

* *Proyecto de Grado. Modalidad investigación.*

** *Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Viatcheslav Kafarov. Codirector: Ing. Vladimir Plata.*

ABSTRACT

TITLE: KINETICS MODELING OF HOMOGENEOUSLY SYNTHETIC MICROALGAE OIL TRANSESTERIFICATION[†].

AUTHORS: CORREA PRIETO JUAN ANDRÉS**

VILLAMIZAR DIAZ KAREN NATHALY**

KEYWORDS: Biodiesel, microalgae oil, transesterification, rate constants, alkali-catalyzed.

CONTENTS:

In this work, transesterification of a synthetic algae oil with methanol in the presence of NaOH as a catalyst was conducted in a well-mixed batch reactor (2 Liters), at different temperatures (45, 55 y 65 °C) to determine the rate constants ($K1$ to $K6$) and establish the effect of the temperature on these constants. The synthetic algae oil simulates the fatty acid composition of *Chlorella vulgaris* oil and was used because of the limitations in obtaining the pure *Chlorella vulgaris* oil in the amounts needed for a complete study. A comparison between experimental result and simulation in Matlab – Simulink software was done to evaluate the second order mechanism proposed and the constants obtained. A value of 6.42 %, for the mean relative deviation between the experimental and simulation results confirms the goodness of fit of the second-order kinetic model. 55 °C is the temperature that favors an overall formation rate of methyl esters. This work represents the first attempt of studying the kinetics of alkali-catalyzed transesterification of microalgae oil.

[†] Working Grade. Research mode.

** Physicochemical Engineering Faculty. School Of Chemical Engineering
Director: Ph.D. Viatcheslav Kafarov. Co-director: Ing. Vladimir Plata.

INTRODUCCIÓN

Ante la preocupación del cambio climático y la degradación ambiental del planeta, la creciente demanda energética y la acelerada disminución de las reservas y creciente costo de los combustibles fósiles [17] se ha generado la necesidad de buscar e investigar formas alternas de energía que en pocas palabras sean amigables con el medio ambiente, técnica y económicamente factibles y competitivas; actualmente los biocombustibles y entre ellos el biodiesel se han consolidado como la alternativa más atractiva en muchos países.

La ASTM[‡], define el biodiesel como un combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites/grasas vegetales o animales. Se ha demostrado que en términos generales, al ser éste un combustible oxigenado, tiene una combustión más completa que el diesel, reduciendo substancialmente la emisión de la mayoría de gases y partículas contaminantes a la atmósfera; así mismo produce, menos humo visible y menos olores nocivos. Es altamente biodegradable y prácticamente no es tóxico para animales, vegetales ni seres humanos [4].

Al tener propiedades físicas y químicas similares a las del diesel, permite su empleo directo en cualquier motor diesel sin necesidad de realizar modificaciones en el motor o en los inyectores de combustible. El biodiesel puede ser bombeado, almacenado y manipulado usando la misma infraestructura y los mismos procedimientos que normalmente se emplean con el diesel [11].

En Colombia, se cuenta con siete plantas en operación para la producción de biodiesel a partir del aceite de palma, que abastecen la demanda interna del país [5], en mezclas compuestas hasta por 10% de biodiesel con 90% de ACPM según

[‡]AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

el decreto número 2629 de 2007 [10]. Se espera, que a partir del 1 de enero del 2012 los motores estén acondicionados a mezclas compuestas hasta por 20% de biodiesel con 80% de ACPM.

Dichas proporciones involucran directamente el empleo de mayores áreas de cultivo para palma africana a mediano plazo; situación que evidencia la conveniencia y oportunidad de encontrar materias primas alternativas y renovables que puedan ser empleadas en la síntesis de biodiesel sin comprometer terrenos aptos para otros cultivos.

En los últimos años se ha venido destacando el cultivo de diferentes especies de microalgas como fuente alternativa de triglicéridos para la producción de biodiesel. Las microalgas pueden ser cultivadas en agua salada o en aguas residuales, en lugares no aptos para otros tipos de cultivos; captan del CO₂ atmosférico el carbono necesario para su crecimiento y doblan su población en 24 horas [18]. Adicionalmente, su producción de aceite es hasta 300 veces mayor que la de las plantas terrestres oleaginosas [2], y simplemente con variar la composición del medio de cultivo se puede ajustar su contenido de lípidos [13].

Autores han estudiado la influencia de la temperatura, la cantidad de catalizador, asimismo han cuantificado la relación molar alcohol/aceite adecuada para llevar a cabo la transesterificación de aceites de diferentes microalgas [9, 12, 23] sin embargo, los reportes hasta al momento sobre modelamiento cinético son nulos. El conocimiento de la cinética de un proceso es un elemento indispensable al momento de diseñar [20].

Por otra parte, la cinética de la transesterificación usando catalizadores básicos (el NaOH y el KOH, son los catalizadores por excelencia más eficientes cuando se usan en la transesterificación [7], en relaciones que van de 0.7 a 1.5 % w/w con base en el peso del aceite [19]), ha sido reportada en distintos estudios. Freedman et al. [6] determinaron de 6:1 la relación molar alcohol/aceite, en la transesterificación del aceite de soja con metanol asimismo, predijeron un

mecanismo cinético de pseudo primer orden o segundo orden, dependiendo de las condiciones, para la reacción directa y exclusivamente de segundo orden para la reacción inversa. Nouredini et al y Vicente et al [14,22], indicaron que un mecanismo de segundo orden cinético es más conveniente y más adecuado que una pseudo cinética de segundo orden para predecir un rendimiento de conversión en cualquier momento de la reacción.

En este trabajo se realizó el modelamiento cinético de la transesterificación del aceite de microalgas; debido a la dificultad actual para conseguir el aceite de microalgas puro en las cantidades requeridas para este estudio, se empleó una mezcla de aceite de linaza, girasol y oliva, y superestearina de palma cuya composición de ácidos grasos simula la del aceite de la microalga *Chlorella vulgaris* [16]. Se evaluó un modelo cinético de segundo orden, reportado como el más apropiado para describir la cinética de la transesterificación [8, 14, 22]. Adicionalmente, se determinó la influencia de la temperatura sobre las constantes de velocidad de reacción.

Finalmente, se llevó a cabo una comparación entre los resultados experimentales y la simulación realizada por MRD (desviación media relativa), para evaluar el mecanismo de segundo orden propuesto y el cálculo posterior de estas constantes de velocidad o coeficientes cinéticos.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

La transesterificación es el proceso más aceptado en la industria a nivel mundial para la producción de biodiesel.

Consiste básicamente en la transferencia de un ácido graso unido mediante un enlace éster a una molécula de glicerina, a un alcohol simple para dar lugar a la formación de un segundo éster (biodiesel) y un segundo alcohol (glicerina como subproducto valioso) (Figura 1)

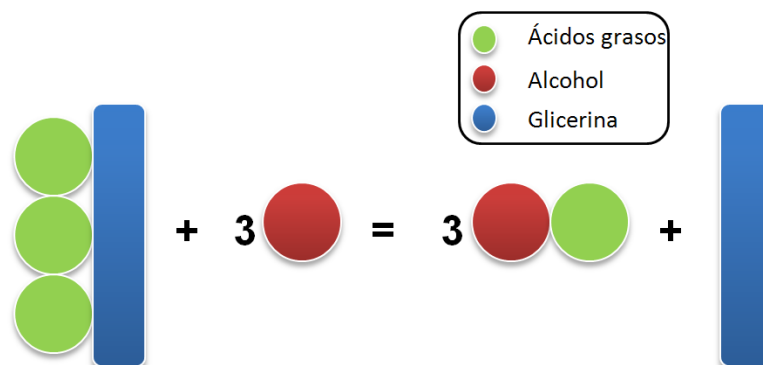


Figura 1. Esquema general de la transesterificación

La transesterificación es una reacción que requiere de un exceso del alcohol para favorecer la formación de los ésteres [13,19]; igualmente, de un catalizador, el cual puede ser ácido o básico, en fase homogénea o heterogénea. El contacto íntimo de los reactivos se logra generalmente por calentamiento y agitación vigorosa de la mezcla reaccionante. En cuanto a la velocidad de agitación, entre 360 y 600 rpm la conversión no presenta variaciones significativas [21].

Independientemente del aceite empleado, la temperatura de reacción (entre 20 y 70°C) y la relación molar alcohol/aceite (por encima de 6:1) [8, 16], se presume que el mecanismo de la transesterificación básica involucra tres reacciones

consecutivas, en las que se forman como productos intermedios monoglicéridos y diglicéridos (Figura 2).

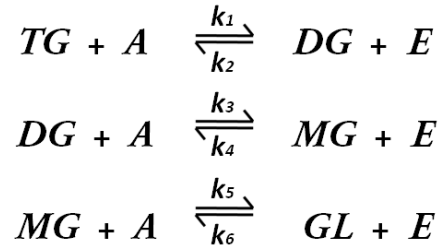


Figura 2. Mecanismo de reacción de transesterificación

Donde TG representa triglicéridos, DG diglicéridos, MG monoglicéridos, A alcohol. E ésteres y finalmente GL glicerina.

Como se mencionó previamente, el modelo más apropiado para describir la cinética de la reacción de transesterificación hacia adelante o hacia atrás es de segundo orden. El set de ecuaciones de velocidad que rigen el modelo puede ser escrito de la forma expuesta en la figura 3, donde [] denota concentración molar; k_1, k_3 y k_5 son los coeficientes cinéticos de las reacciones directas y k_2, k_4 y k_6 son los coeficientes de las reacciones inversas.

Al mismo tiempo que ocurre la transesterificación, se pueden dar algunas reacciones secundarias tales como la saponificación de los ácidos grasos libres y la hidrólisis de los ésteres; para efectos de modelar la transesterificación básica de aceite sintético de microalga, es necesario asumir:

- Las limitaciones difusionales en la etapa inicial se pueden considerar despreciables, dado que la velocidad de agitación puede ajustarse lo suficientemente alta para asegurar este hecho.
- El volumen de reacción se encuentra perfectamente mezclado, asegurando composición uniforme.

- El contenido de ácidos grasos libres es insignificante debido a que los aceites empleados en la preparación de la mezcla son refinados.

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][E]$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] - k_3[DG][A] + k_4[MG][E]$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][A] - k_4[MG][E] - k_5[MG][A] + k_6[GL][E]$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[GL][E]$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] + k_5[MG][A] - k_6[GL][E]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt}$$

Figura 3. Set de ecuaciones de velocidad que rigen el modelo de segundo orden para la reacción de transesterificación

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los equipos, materiales y reactivos empleados en la preparación, caracterización y evaluación del biodiesel, fueron suministrados por el laboratorio de transformación de biomasa de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

2.1. Preparación del aceite sintético de microalgas

Como ya se mencionó, el aceite utilizado fue una mezcla de tres aceites y una grasa, cuya composición se aproxima a la del aceite de la microalga *Chlorella vulgaris*. Esta mezcla se preparó siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [16]. En la tabla 1 se muestra la composición másica del aceite sintético. *Densidad: 0,915 g/ml*.

Tabla 1. Composición del aceite sintético de microalgas

Sustancia	% P/P
Aceite de Linaza	73,2
Aceite de Girasol	24,1
Aceite de Oliva	0,88
Superestearina de palma	2,2

2.2 Transesterificación y muestreo

Para el desarrollo experimental se empleó un reactor de vidrio de 2 litros con cuatro bocas, equipado con un condensador de reflujo, un controlador de temperatura y un agitador magnético trabajando a 600 rpm para garantizar la homogeneidad de la mezcla. Adicionalmente, en una de las bocas se ubicó un toma-muestras.

En todas las corridas, se trabajó con una relación molar alcohol/aceite sintético igual a 6:1 y 1% de NaOH en base al peso del aceite, datos típicos para la transesterificación básica. Una vez lleno el reactor con la solución de metanol e hidróxido de sodio a la temperatura de reacción respectiva (45, 55 y 65° C), se adicionó el aceite sintético precalentado a la misma temperatura.

Se retiraron 2 ml de la mezcla reaccionante en tiempos de reacción correspondientes a 0.25, 0.50, 0.75, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89 y 120 minutos, los cuales fueron mezclados con 8 ml de una solución de HCl 1 N a 5 °C aproximadamente. Diferentes autores reportan que esta disolución detiene la reacción inmediatamente [1, 8, 14].

Después de la disolución, la glicerina, el metanol y los restos de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico que no reaccionaron se transfirieron a la fase acuosa, mientras los ésteres, diglicéridos, monoglicéridos, y triglicéridos que no reaccionaron formaron una capa superior. Las muestras se centrifugaron a 3500 rpm durante 15 minutos para garantizar una separación completa de las fases y se conservaron refrigeradas hasta el momento de su análisis.

2.3 Análisis del biodiesel por cromatografía líquida de alto desempeño.

Para la cuantificación de los ésteres y de los glicéridos que no reaccionaron se utilizó cromatografía de permeación en gel (GPC). El análisis se realizó con dos columnas operadas a 40°C en tándem con tetrahidrofurano (THF) como fase móvil a 1 ml/min y un detector de índice de refracción (IDR) a 30°C. Este análisis fue realizado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

2.4 Determinación de los coeficientes cinéticos.

La concentración molar de TG, DG, MG Y E se calcularon a partir de los pesos moleculares y los porcentajes en peso de la mezcla reaccionante. Por su parte la concentración molar de A y GL se determinó teniendo en cuenta las etapas de reacción y la conservación de masa de la mezcla reaccionante.

$$\text{Concentración} = \frac{\left(\frac{\%w}{w}\right) \cdot (\text{Masatotal} - \text{Masaextraída})}{(\text{Voltotal} - \text{Volextraído}) \cdot PM} / 100 [=] \frac{\text{mol}}{L}$$

Con el fin de evaluar el cambio de la concentración molar, se ajustaron los datos por medio de *splines cúbicos*, que son un conjunto de polinomios, unidos bajo ciertas condiciones de continuidad [3]. Posteriormente estos polinomios se derivaron, obteniéndose la tasa de cambio de las concentraciones molares con respecto al tiempo.

Las tasas de cambio y las concentraciones molares experimentales fueron sustituidas para cada tiempo en el set de ecuaciones que rigen la velocidad de reacción para cada una de las especies (figura 4). Donde el subíndice *i* indica el número de muestras tomadas.

Con el fin de ajustar el valor de los coeficientes cinéticos (K1 a K6) a los datos experimentales se utilizó la técnica de mínimos cuadrados. Función de optimización *Lsqlin de Matlab*. La ecuación usada para minimizar la suma de los cuadrados se expresa a continuación.

$$E^2 = \sum_{i=1}^m [b_i - (k_1 a_{i1} + k_2 a_{i2} + k_3 a_{i3} + k_4 a_{i4} + k_5 a_{i5} + k_6 a_{i6})]^2$$

Donde a_{ij} representa el elemento en cada fila *i* y columna *j* de la matriz de coeficientes y b_i es el elemento en la fila *i* del vector de términos independientes del sistema de ecuaciones lineales en la figura 4 y *m* es la multiplicación de número de ecuaciones en la figura 3 con el número de datos tomados (14 para cada temperatura)

2.5 Determinación de energías de activación

Con los resultados obtenidos de la cinética de la reacción se procedió a determinar la variación de las constantes de velocidad con la temperatura a fin de determinar las energías de activación de acuerdo al modelo planteado por Arrhenius.

$$\begin{bmatrix}
 -[TG][A]_0 & [DG][E]_0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 [TG][A]_0 & -[DG][E]_0 & -[DG][A]_0 & [MG][E]_0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & [DG][A]_0 & -[MG][E]_0 & -[MG][A]_0 & [GL][E]_0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & [MG][A]_0 & -[GL][E]_0 \\
 [TG][A]_0 & -[DG][E]_0 & [DG][A]_0 & -[MG][E]_0 & [MG][A]_0 & -[GL][E]_0 \\
 -[TG][A]_0 & [DG][E]_0 & -[DG][A]_0 & [MG][E]_0 & -[MG][A]_0 & [GL][E]_0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 -[TG][A]_i & [DG][E]_i & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 [TG][A]_i & -[DG][E]_i & -[DG][A]_i & [MG][E]_i & 0 & 0 \\
 0 & 0 & [DG][A]_i & -[MG][E]_i & -[MG][A]_i & [GL][E]_i \\
 0 & 0 & 0 & 0 & [MG][A]_i & -[GL][E]_i \\
 [TG][A]_i & -[DG][E]_i & [DG][A]_i & -[MG][E]_i & [MG][A]_i & -[GL][E]_i \\
 -[TG][A]_i & [DG][E]_i & -[DG][A]_i & [MG][E]_i & -[MG][A]_i & [GL][E]_i \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 -[TG][A]_{14} & [DG][E]_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 [TG][A]_{14} & -[DG][E]_{14} & -[DG][A]_{14} & [MG][E]_{14} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & [DG][A]_{14} & -[MG][E]_{14} & -[MG][A]_{14} & [GL][E]_{14} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & [MG][A]_{14} & -[GL][E]_{14} \\
 [TG][A]_{14} & -[DG][E]_{14} & [DG][A]_{14} & -[MG][E]_{14} & [MG][A]_{14} & -[GL][E]_{14} \\
 -[TG][A]_{14} & [DG][E]_{14} & -[DG][A]_{14} & [MG][E]_{14} & -[MG][A]_{14} & [GL][E]_{14}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 k_1 \\
 k_2 \\
 k_3 \\
 k_4 \\
 k_5 \\
 k_6
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 \left. \frac{d[TG]}{dt} \right|_0 \\
 \left. \frac{d[DG]}{dt} \right|_0 \\
 \left. \frac{d[MG]}{dt} \right|_0 \\
 \left. \frac{d[GL]}{dt} \right|_0 \\
 \left. \frac{d[E]}{dt} \right|_0 \\
 \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_0 \\
 \vdots \\
 \left. \frac{d[TG]}{dt} \right|_{14} \\
 \left. \frac{d[DG]}{dt} \right|_{14} \\
 \left. \frac{d[MG]}{dt} \right|_{14} \\
 \left. \frac{d[GL]}{dt} \right|_{14} \\
 \left. \frac{d[E]}{dt} \right|_{14} \\
 \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{14}
 \end{bmatrix}$$

Figura 4. Sistema de ecuaciones lineales a resolver.

2.6 Simulación y validación del modelo cinético

La simulación cinética de la transesterificación del aceite sintético de microalgas se realizó con el software MATLAB-Simulink, herramienta que permite simular sistemas complejos de ecuaciones diferenciales. Se utilizó la subrutina ODE 45

(Ordinary Differential Equation – Método RungeKutta con paso variable); las condiciones iniciales corresponden al valor de las concentraciones al inicio de la reacción de cada especie y los coeficientes cinéticos determinados con los datos experimentales se tomaron como solución inicial para iterar. El sistema de ecuaciones diferenciales simulado es el mostrado en la figura 3.

La desviación media relativa (MRD) fue empleada para determinar la desviación entre la simulación y los resultados experimentales y se define de la siguiente manera [8]

$$MRD(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|W_{E,exp} - W_{E,sim}|}{W_{E,exp}}$$

Donde W_E es el porcentaje en peso de ésteres en el producto; el subíndice *exp* denota el valor experimental, el subíndice *sim* denota el valor simulado, y n es el número de puntos de datos medidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 5, 6, 7 y 8 se presenta la evolución de la concentración molar experimental de cada especie durante la reacción para las tres temperaturas evaluadas (45, 55 y 65 °C). Se observa que la producción de ésteres tiene un comportamiento típico de sistemas en los cuales las limitaciones de transferencia de masa que pueden tener lugar durante la primera parte de la reacción, han sido reducidas hasta prácticamente cero: arranca con una alta tasa de producción, haciéndose más baja una vez la reacción se acerca al equilibrio. Comportamiento también encontrado por otros autores [8, 14], aunque los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio les resultaron significativamente menores. Se confirma de esta manera la primera suposición.

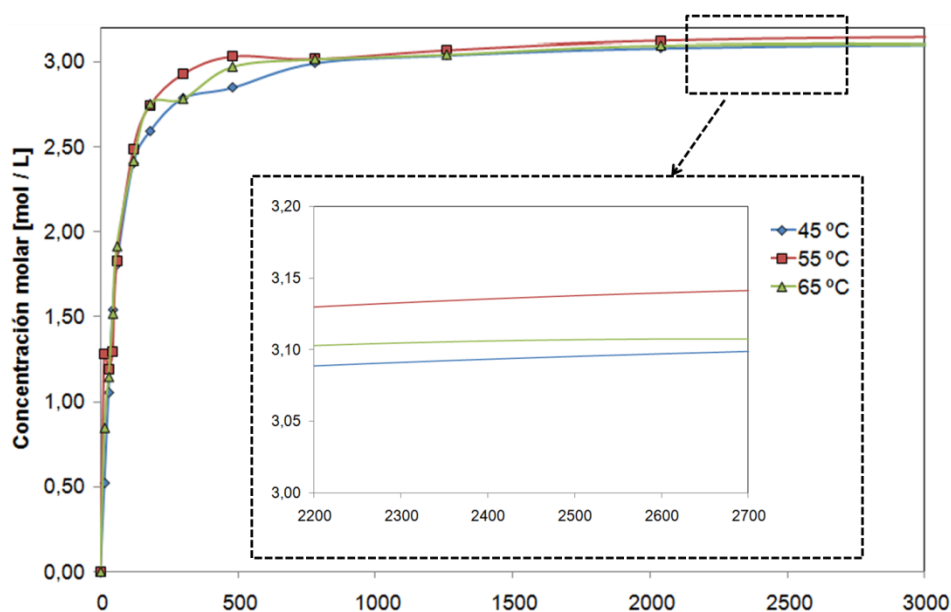


Figura 5. Efecto de la temperatura en la producción de ésteres (E) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.

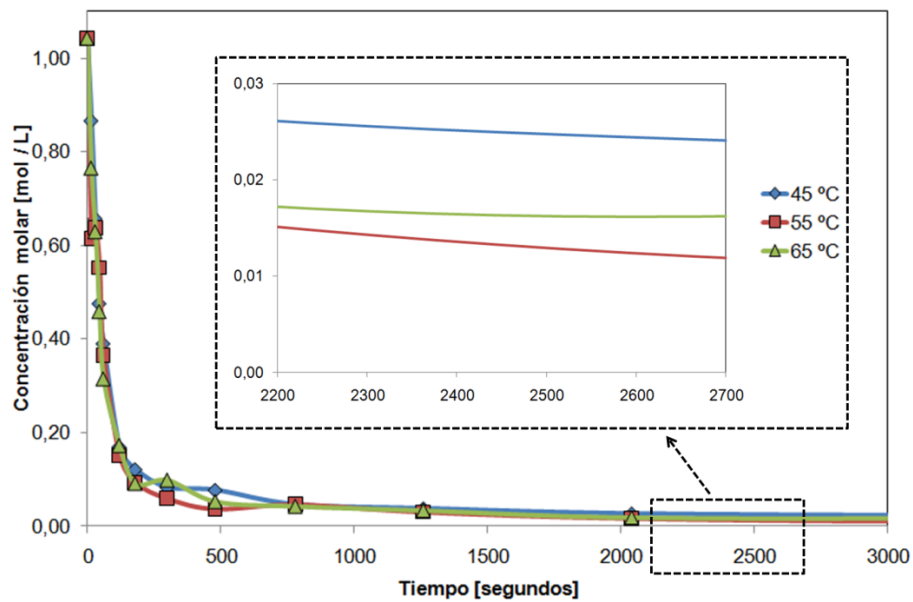


Figura 6. Efecto de la temperatura en la conversión de triglicéridos (TG) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.

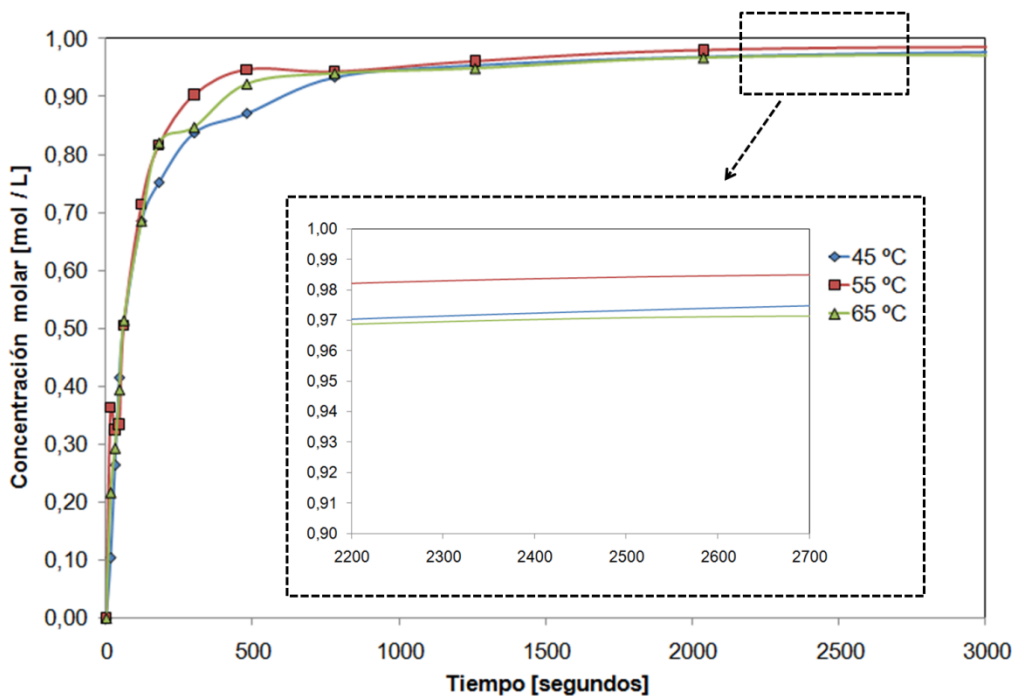


Figura 7. Efecto de la temperatura en la producción de glicerina (GL) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.

Asimismo, la producción de diglicéridos y monoglicéridos aumenta hasta un valor máximo en el intervalo de 30 y 180 segundos, disminuye (siendo la velocidad de formación y consumo de los diglicéridos mayor que la de los monoglicéridos) y finalmente llega al equilibrio, con un pequeño remanente.

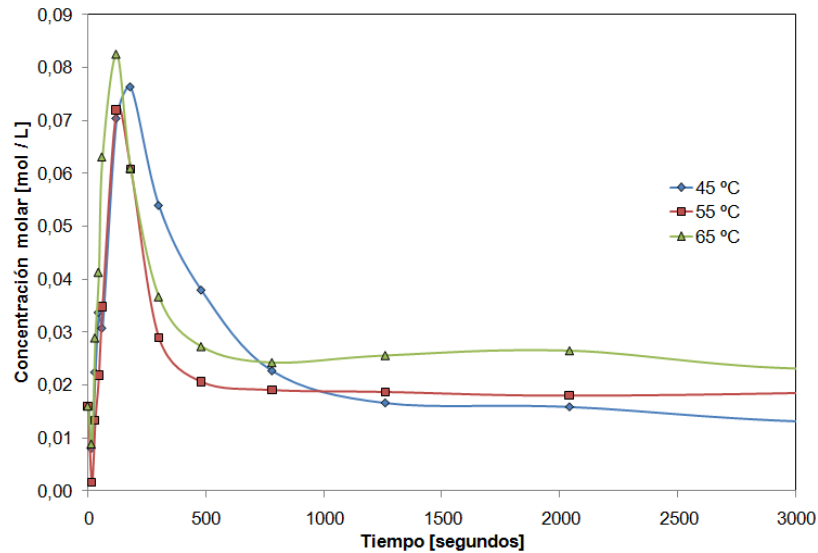


Figura 8. Efecto de la temperatura en la conversión de monoglicéridos (MG) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.

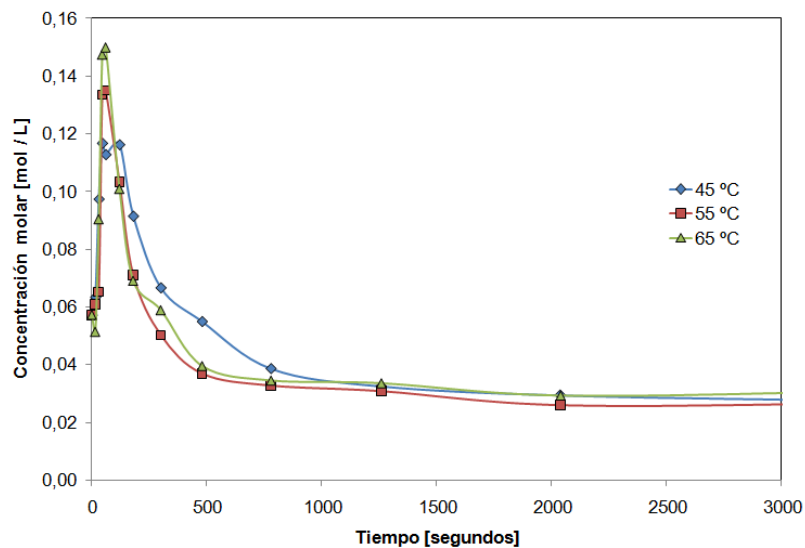


Figura 9. Efecto de la temperatura en la conversión de diglicéridos (DG) en la transesterificación de aceite sintético de microalgas.

Es importante observar que una vez alcanzado el equilibrio, las concentraciones de ésteres obtenidas son cercanas, en el intervalo de los 3,08 y 3,14 mol/L (figura 5). No obstante, la disminución de la concentración de triglicéridos es más pronunciada para la temperatura de 55°C así mismo, se visualiza un adelanto de los puntos de máximas concentraciones para los diglicéridos y monoglicéridos; se acelera la reacción frente a las otras temperaturas. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede decir que ésta constituye la mejor temperatura del proceso. Sin embargo, a 55 °C se obtuvo la mayor concentración de glicerina (figura 7), lo que implica que en la etapa de purificación se debe gastar un mayor tiempo de separación de este subproducto con el fin de minimizar su presencia en el biodiesel.

Como se mencionó previamente, el equilibrio se alcanza aproximadamente a los 35 minutos, tiempo mayor a los 10 minutos típicamente reportados en la transesterificación de la mayoría de aceites vegetales. Esta diferencia en el tiempo de reacción se puede explicar en términos de la diferencia en la composición de los aceites, puesto que tanto el grado de conversión de los acilglicéridos como la producción de ésteres y algunas de las propiedades del biodiesel se afectan significativamente por el grado de saturación del aceite precursor y la longitud de la cadena hidrocarbonada de los ácidos carboxílicos que forman los triglicéridos [15].

3.1 Coeficientes cinéticos y energías de activación

La tabla 2 muestra las constantes de velocidad de reacción para cada una de las temperaturas evaluadas. En términos generales, se observa que entre una etapa y la otra, los coeficientes cinéticos van siendo cada vez mayores; la primera etapa (TG a DG) es la más lenta y por ende la controlante de la reacción mientras que la última (MG a E), es la más rápida de todas. Lo anterior se puede explicar en términos de la dificultad que las moléculas de metanol encuentran al aproximarse al centro activo del triglicérido dada la presencia de tres sustituciones de cadenas

de ácidos grasos en el triglicérido, en comparación con la tercera etapa, pues únicamente se tiene una sustitución en el monoglicérido facilitándose el ataque nucleofílico del metanol sobre el grupo carbonilo.

Tabla 2. Coeficientes cinéticos de la transesterificación básica del aceite sintético de microalga con Metanol a las temperaturas de 45, 55 y 65°C.

Coeficientes cinéticos [L/mol·s]	K1	K2	K3	K4	K5	K6
45 °C	0,0070	0,0258	0,0315	0,0245	0,0563	0,0003
55 °C	0,0064	0,0000	0,0273	0,0236	0,0316	0,0002
65 °C	0,0050	0,0058	0,0291	0,0243	0,0400	0,0003

Exceptuando la primera etapa a la temperatura de 45 y 65°C, las velocidades de reacción de las etapas hacia adelante k_1, k_3 y k_5 , son mayores que las velocidades de reacción de las etapas inversas k_2, k_4 y k_6 ; luego, a estas temperaturas, se favorece la reacción inversa y, como se puede ver en la figura 6, el consumo de triglicéridos es menor, con respecto a la temperatura de 55°C.

Adicionalmente, se observa que la tercera etapa (MG → E) puede considerarse como irreversible para las tres temperaturas de estudio, ya que el valor de la constante cinética inversa es aproximadamente cero y, a su vez, el valor de la constante directa es de 130 a 200 veces mayor. Así mismo se considera irreversible la primera etapa para la temperatura de 55 °C con $k_2 = 0,0000$.

Para la determinación de las energías de activación, en la figura 10 se representa el logaritmo neperiano de la constante de velocidad de reacción contra el recíproco de la temperatura absoluta. Se observa que la variación no es de tipo lineal y cada una de las reacciones tiene implicada una dependencia diferente de los coeficientes cinéticos con la temperatura, lo cual indica que el modelo propuesto por Arrhenius no es el adecuado para describir la dependencia de las

velocidades de esta reacción con la temperatura. Este mismo resultado fue reportado por Nouredini and Zhu [14].

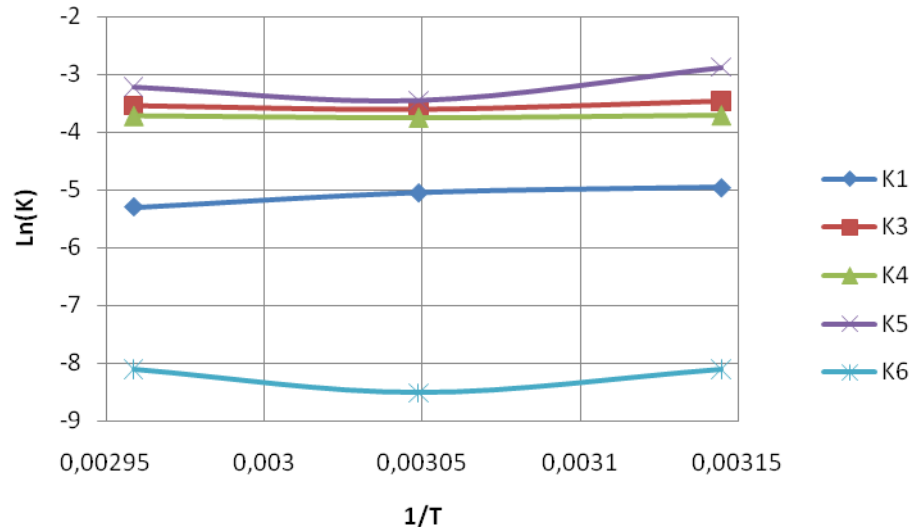


Figura 10. Determinación energías de activación con Arrhenius.

3.2 Simulación y evaluación del modelo cinético.

Utilizando el software Matlab-Simulink para la simulación del modelo cinético se obtuvo el perfil de concentración de ésteres, triglicéridos y glicerina a 55 °C, temperatura a la cual se encontraron mejores resultados; allí se observa que los datos experimentales se ajustan al modelo simulado (figura 11 y 12). La MRD (desviación media relativa) entre los resultados experimentales y los simulados fue de 6,42% con respecto a la producción de ésteres, por lo cual se puede concluir que el modelo de segundo orden se ajusta en buena forma a los datos obtenidos en el laboratorio.

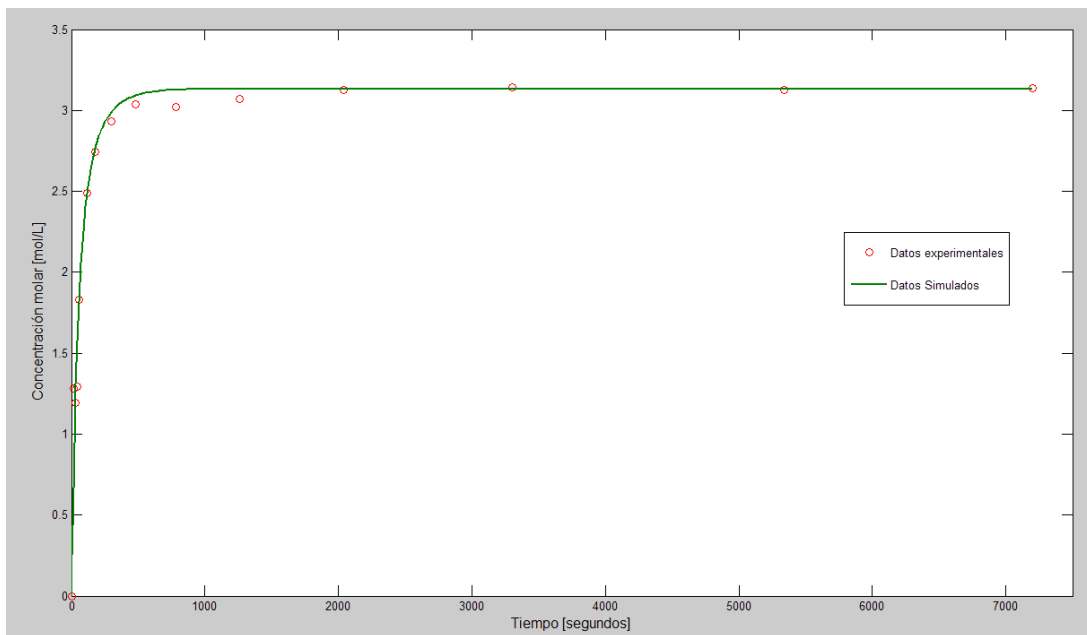


Figura 11. Simulación formación de ésteres.

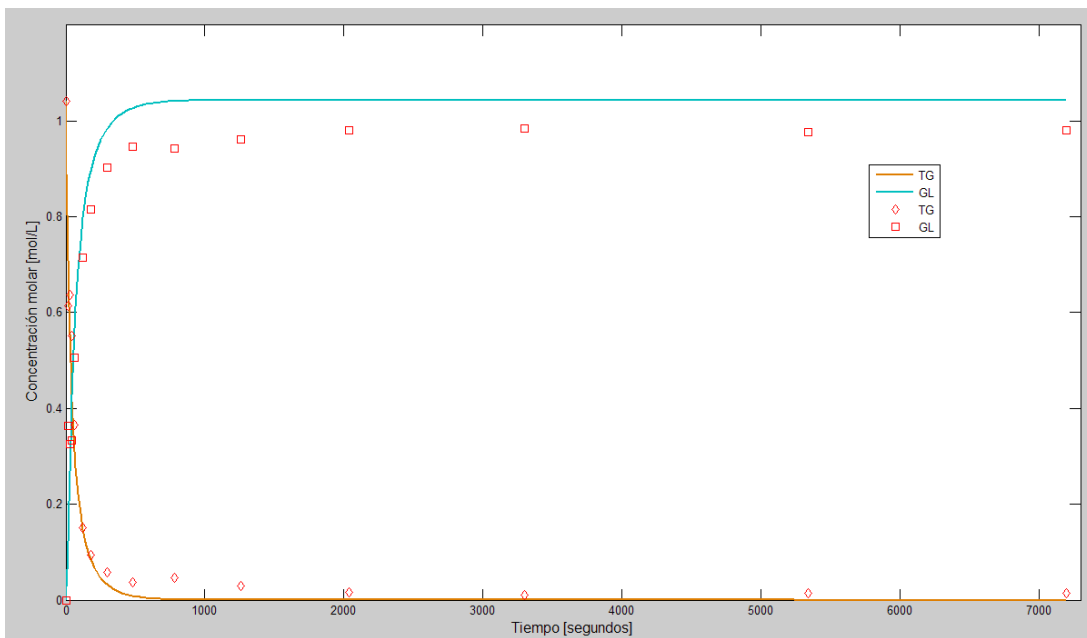


Figura 12. Simulación consumo de TG y formación de glicerina

4. CONCLUSIONES

El uso de una mezcla de tres aceites y una grasa que simulara el perfil de ácidos grasos del aceite de la microalga *Chlorella vulgaris* permitió la realización del modelamiento de la cinética de la transesterificación en fase homogénea de aceite de microalgas y la determinación de las constantes de velocidad de reacción.

Un mecanismo cinético de segundo orden predice adecuadamente el avance de la transesterificación de aceite sintético de microalgas en fase homogénea. El valor de 6,42% en la desviación media relativa (MRD) entre los resultados experimentales y la simulación confirman este hecho.

La mejor temperatura para llevar a cabo la transesterificación del aceite sintético de microalgas es 55 °C. A esta temperatura se favorece en mayor medida la formación de ésteres metílicos al mismo tiempo que la producción de glicerina (subproducto valioso).

5. RECOMENDACIONES

Para dar continuidad a la investigación propuesta en esta tesis de pregrado, se recomienda:

- Realizar el estudio cinético de transesterificación del aceite sintético de microalgas empleando catalizadores heterogéneos.
- Validar los resultados mediante el modelamiento cinético de la transesterificación del aceite de *Chlorella vulgaris* puro.
- Evaluar la viabilidad de la producción de biodiesel a partir del aceite de microalgas desde el punto de vista energético y económico una vez propuesto el estudio de diseño, escalado y purificación de la transesterificación.
- Utilizar ecuaciones modificadas de Arrhenius o expresiones derivadas de la teoría del estado de transición para el cálculo de las energías de activación en modelos de reacciones complejas o de múltiples etapas como las presentes en este estudio

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BIKOU A., LOULUDI N., PAPAYANNAKOS, The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol. 1999, Chemical Engineering & Technology, vol 22, pp. 70–75
- [2] CHISTI Y., Biodiesel from microalgae. 2007, Bioresource Technology, Vol 25, pp. 294–306.
- [3] Cubic Spline Interpolation. [online]
<http://online.redwoods.cc.ca.us/instruct/darnold/laproj/fall98/skymeg/proj.pdf>
- [4] DEMIRBAS A., Progress and recent trends in biodiesel fuels. 2007, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 33, pp. 1 -18.
- [5] Ecopetrol. Carta petrolera 123. [online] [Citado: Septiembre 2010]
http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera123/biocombustibles.htm
- [6] FREEDMAN B., BUTTEFIELD R.O., PRYDE E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. 1986, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol 63, pp. 1375–1380.
- [7] KNOTHE, G. Analysing biodiesel: Standards and others methods. 2006, Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 83, pp. 83-89.
- [8] LEEVIJIT W., WISUTMETHANGOON G., PRATEEPCHAIKUL C., TONGURAI M., ALLEN A. Second order kinetics of palm oil transesterification, in: The Joint International Conference on Sustainable Energy and Environment (SEE) 3, 2004, pp. 277–281.
- [9] MIAO X., WU Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. 2006, Bioresource Technology, Vol 97, pp. 841–846.

- [10] Ministerio de Minas y Energía. Decreto 2629 de 10 de Julio de 2007. [online]
http://www.presidencia.gov.co/prensa_new/decretoslinea/2007/julio/10/dec2629100707.pdf
- [11] MONTOYA O., Prototipo de generador eléctrico doméstico con máquina diesel alimentada con aceite vegetal. Tesis de maestría. Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico Coordinación de Mecatrónica CENIDET. México 2009.
- [12] NAGLE N., LEMKE P. Production of methyl ester fuel from microalgae. 1990, Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol 24, pp. 355–361.
- [13] NAIK S.N., MEHER L.C., SAGAR D.V., Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. 2006, Renew Sust Energy Rev, Vol 10, pp. 248–268.
- [14] NOUREDDINI H., ZHU D., Kinetics of transesterification of soybean oil. 1997, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol 74, pp. 1457–1463.
- [15] PINZI S., GANDÍA L.M., ARZAMENDI G., RUIZ J.J., DORADO M.P. Influence of vegetable oils fatty acid composition on reaction temperatura and glycerides conversion to biodiesel during transesterficcation. 2010, Bioresource Technology, Vol 102, pp. 1044-105.
- [16] PLATA V., KAFAROV V., MORENO N. Desarrollo de una metodología de transesterificación de aceite en la cadena de producción de biodiesel a partir de microalgas. 2009, Prospec, Vol. 7, No 2, pp. 35-41.
- [17] Portafolio. Precio del combustible. [online] [Citado: Marzo 02, 2011.]
<http://www.portafolio.co/archivo/documento/DR-10582>
- [18] RITTMANN B.E., Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms. 2008, BiotechnolBioeng, Vol 100, pp. 203–212.

- [19] SHARMA, Y.C. SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. 2009, *Renew Sust Energy Rev*, Vol 13, pp. 1646–1651.
- [20] STAMENKOVIC S., TODOROVIC B., LAZIC L., VELJKOVIC B., SKALA D. Kinetics of sunflowers oil methanolysis at low temperatures. 2008, *Bioresource Technology*, Vol 99, pp. 1131-1140
- [21] VELJKOVIC V.B., LAKICEVIC S.H., STAMENKOVIC O.S., TODOROVIC Z.B., LAZIC M.L. Biodiesel production from tobacco (*Nicotianatabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. 2006. *Fuel* Vol 85
- [22] VICENTE G., MARTÍNEZ M., ARACIL J., ESTEBAN A., Kinetics of sunflower oil methanolysis. 2005, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol 44, pp. 5447–5454
- [23] XU H., MIAO X., WU Q., High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. 2006, *Bioresource Technology*, Vol 126, pp. 499–507.