

**CINÉTICA DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA CON  
METÓXIDO DE CALCIO POR CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

**JUAN CARLOS CARDOZO GUALDRON**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO- QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

**CINÉTICA DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA CON  
METÓXIDO DE CALCIO POR CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

**JUAN CARLOS CARDOZO GUALDRON**

**Trabajo de grado para optar al título de  
INGENIERO QUÍMICO**

**DIRECTOR:**

**Prof. Rolando Barrera Zapata.  
Ingeniero Químico Ms. C, Ph. D.**

**CODIRECTORA:**

**Prof. Sonia Azucena Giraldo D.  
Ingeniera Química Ms. C, Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO- QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

*A Dios, quien en su inmensa sabiduría y bondad permitió alcanzar de forma satisfactoria los objetivos propuestos.*

*A mis padres y hermanos, por su amor, oraciones, comprensión y compañía a lo largo de mi vida.*

*A mi director de proyecto, Prof. Rolando Barrera, pues a partir de su constante orientación y preocupación se logró dar termino a la tesis.*

*A mi codirectora, Prof. Sonia Azucena Giraldo, que además de su asesoría, puso a disposición el Centro de Investigación en Catálisis.*

*A mis amigos, que en innumerables ocasiones aportaron con sus oraciones y consejos al desarrollo del mismo.*

## TABLA CONTENIDO

	Pág.
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>13</b>
1.1 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	17
1.2 OBJETIVO	17
<b>2. METODOLOGÍA</b>	<b>18</b>
2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	18
2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL	20
2.2.1 FORMACIÓN DEL METÓXIDO DE CALCIO (ACTIVACIÓN)	21
2.2.2 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	21
2.3 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS	21
<b>3. RESULTADOS</b>	<b>22</b>
3.1 DETERMINACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE ACEITE	22
3.2 INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE ACEITE	23
3.3 VALIDACIÓN DE LA SUPOSICIÓN DE VOLUMEN CONSTANTE	24
3.4 MODELOS HETEROGÉNEOS PROPUESTOS	25
3.4.1 MODELO A PARTIR DE MECANISMOS LANGMUIR-HINSHELWOOD (LH)	26
3.4.2 MODELO A PARTIR DE MECANISMOS ELEY- RIDEAL (ER)	28
3.5 AJUSTE DE PARÁMETROS UTILIZANDO VELOCIDADES DE REACCIÓN INICIAL	29

3.6 VALIDACIÓN Y COMPARACIÓN DE LOS MODELOS	30
3.7 MODELO PSEUDOHOMOGÉNEO (PH)	32
3.8 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FACTOR PREEXPONENCIAL	34
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>36</b>
<b>5. RECOMENDACIONES</b>	<b>37</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>38</b>
<b>7. ANEXOS</b>	<b>43</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Etapas secuenciales en la reacción de transesterificación.	15
<b>Figura 2.</b> Moles de aceite en el tiempo para la reacción estándar.	23
<b>Figura 3.</b> Comparación de la conversión de aceite en el experimento estándar con experimentos independientes a volumen constante.	25
<b>Figura 4.</b> Comparación de la conversión estimada con el modelo LH, Ecuación 25, el modelo ER, Ecuación 26, y los datos experimentales.	31
<b>Figura 5.</b> Comparación del modelo pseudohomogéneo (PH) utilizando parámetros cinéticos reportados y parámetros cinéticos correlacionados en este estudio a partir de datos experimentales.	34

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Condiciones de activación y reacción.	19
<b>Tabla 2.</b> Desviación estándar de la conversión de aceite.	24
<b>Tabla 3.</b> Velocidad de reacción inicial para cada experimento.	29
<b>Tabla 4.</b> Parámetros correlacionados para los modelos propuestos.	30
<b>Tabla 5.</b> Diferencia de la suma de cuadrados para los modelos propuestos.	32
<b>Tabla 6.</b> Parámetros cinéticos para cada uno de los modelos propuestos.	32

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A.</b> Mecanismo de la reacción de transesterificación de aceite de palma con CaO.	43
<b>Anexo B.</b> Diseño de experimentos.	44
<b>Anexo C.</b> Moles de FAME y aceite en el sistema para la reacción estándar.	46
<b>Anexo D.</b> Determinación de velocidades de reacción iniciales.	47

## RESUMEN

**TITULO:** CINÉTICA DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA CON METÓXIDO DE CALCIO POR CATÁLISIS HETEROGÉNEA.<sup>1</sup>

**AUTOR:** Juan Carlos Cardozo Gualdron.<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVE:** Transesterificación, cinética heterogénea, óxido de calcio, método de velocidades de reacción inicial.

### RESUMEN

En este estudio se proponen dos nuevos modelos cinéticos heterogéneos para la reacción de transesterificación del aceite de palma con metanol sobre óxido de calcio. Un modelo se deriva de mecanismos Langmuir- Hinshelwood, que incluyen la adsorción del alcohol y aceite sobre el catalizador; mientras que el otro, se obtiene de mecanismos Eley-Rideal que sólo consideran la adsorción del alcohol sobre el sólido. Para efectos de comparación se tuvo en cuenta la utilización de cinéticas pseudohomogéneas generalizadas.

La experimentación desarrollada para la correlación de parámetros y validación de los modelos, incluyó un diseño experimental donde los factores fueron: relación molar alcohol/aceite (4.9-8.9), % w/w de catalizador (0.3-0.7) y temperatura de reacción (55, 60 y 65°C). Se utilizó un reactor discontinuo con reflujo total donde se llevó a cabo la activación del catalizador (formación del metóxido) y luego la reacción de transesterificación. La toma de muestras de la mezcla reaccionante en el tiempo (cada 5 min hasta 30 min, 60, 120, 180 y 240 min) y su posterior análisis por cromatografía de gases permitió determinar el % de FAME en cada tiempo y por estequiometría se estimó la cantidad correspondiente de aceite que reaccionó. Los parámetros cinéticos se determinaron a partir del método de velocidades de reacción inicial, mientras que los datos tomados para tiempos mayores se utilizaron para la validación de los modelos. Los modelos heterogéneos propuestos representan aceptablemente los datos experimentales ( $SCR < 0.045$ ) y aportan al entendimiento del fenómeno catalítico dado en este sistema.

<sup>1</sup> Proyecto de grado

<sup>2</sup> Facultad de Ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. Prof. Rolando Barrera Zapata.

## ABSTRACT

**TITLE:** KINETIC OF THE TRANSESTERIFICACIÓN OF THE OIL OF PALM WITH METÓXIDO OF CALCIUM FOR HETEROGENEOUS CATALYSIS.<sup>3</sup>

**AUTHOR:** Juan Carlos Cardozo Gualdron.<sup>4</sup>

**KEY WORDS:** Transesterificacion, kinetic heterogeneous, oxide of calcium, speed method of initial reaction.

### DESCRIPTION

In this study there are two new kinetic heterogeneous models for transesterification of palm oil with methanol over calcium oxide. One model is derived from Langmuir- Hinshelwood mechanisms which including alcohol and oil adsorption on the catalyst, while the other model is derived from eley-rideal mechanisms what consider only alcohol adsorption on the solid. For purposes to compare was taken into account the use of generalized pseudohomogeneous kinetics.

The experimentation that was developed for parameter mapping and validation of models included an experimental design whose factors were: molar ratio alcohol/oil (4.9- 8.9), % w/w catalys (0.3- 0.7) and reaction temperature (55, 60 and 65 °C). A batch reactor was used with total reflux where the activation of the catalyst was done (sodium methoxide formation) and then the transesterification reaction. Reaction mixture Testing was made (every 5 minutes up to 30 min, 60, 120, 180 and 240 min) and its subsequent analysis by gas chromatography allowed determine the % of FAME in each time and the amount of oil reacted was estimated by stoichiometry. Kinetic parameters were determined using the method of initial reaction rates, while the data taken for longer times were used for model validation. The proposed heterogeneous models acceptably represent experimental data (SCR <0.045) and contribute to the understanding of this phenomenon given catalytic system.

<sup>3</sup> Project of degree

<sup>4</sup> Physical- Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor Prof. Rolando de Jesús Barrera Zapata.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde antaño hasta nuestra era, la demanda energética se satisface a partir de combustibles de origen fósil, tales como el petróleo, carbón y gas natural, que progresivamente han elevado la preocupación medioambiental por las emisiones que recaen en los diferentes componentes del planeta, alcanzando niveles de contaminación peligrosos para todos los habitantes. Este hecho ha llevado a la sociedad moderna a buscar e implementar nuevas tecnologías que sean técnicamente factibles, económicamente competitivas y ambientalmente amigables, garantizando así su sostenibilidad. Tales alternativas buscan abandonar la marcada dependencia energética de las actuales fuentes encausándose a la reducción del uso de éstas. A través de la disminución del consumo de combustibles de origen no renovable, el biodiesel aparece como una alternativa fuertemente interesante y promisoría, dada su viabilidad tecnológica, financiera y ambiental; además porque potencialmente podría llegar a reemplazar parcial o totalmente el diesel [1-3].

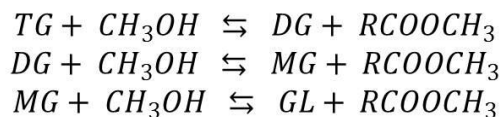
Una posibilidad ampliamente estudiada es la utilización de aceite de origen vegetal para la obtención de bio-ésteres, donde se consigue que las moléculas grandes y ramificadas iniciales (de elevada viscosidad y alta proporción de carbono), se transformen en otras con menor viscosidad y proporción de carbono [4,5]. El fundamento de este proceso es la reacción de transesterificación donde se intercambia el grupo alcoxi de un éster por otro alcohol, siendo la forma metil-éster la más producida a escala mundial. La producción del biodiesel en la forma etil-éster es también utilizada, dada la fácil obtención del etanol a bajo costo a partir fuentes renovables, en procesos donde el alcohol y el aceite se tratan a temperaturas no muy elevadas en presencia de catalizadores [6-8].

Tanto para el diseño, escalado y optimización de plantas de refinamiento, así como para el procesamiento y purificación de materias primas y productos en los procesos de transesterificación, es importante conocer con el mayor detalle posible los fenómenos físico- químicos y cinéticos involucrados en cada etapa del procesamiento, y de esta forma adquirir herramientas que permitan predecir el comportamiento del sistema ante eventuales cambios o perturbaciones en su operación habitual [9]. Siendo la etapa principal del proceso el reactor de transesterificación, se justifica la diversidad y relativo alto número de publicaciones e investigaciones orientadas a conocer y entender la cinética y fenómenos relacionados con esta reacción en diferentes tipos de sistemas reaccionantes [10-30].

Los estudios existentes de la cinética de la reacción de transesterificación de aceites vegetales y ácidos grasos se caracterizan por sus resultados disímiles y controversiales. Por lo general, los métodos de estudio para la cinética de esta reacción se han caracterizado por tener dos tipos de enfoques complementarios entre sí: el empírico, en el cual a partir de una serie de datos experimentales se busca establecer el orden de reacción y demás parámetros cinéticos y el teórico, donde se plantea un mecanismo que describa el comportamiento de la reacción y derive en una expresión cinética [27,35], en cualquier caso, la validación experimental de la cinética propuesta es fundamental para establecer un modelo predictivo.

Las investigaciones relacionadas directamente con la cinética de la producción de biodiesel comenzaron en los años 80 [15]. Los primeros estudios y fundamento de estudios recientes muestran que el mecanismo de reacción consta de tres reacciones consecutivas reversibles, iniciando con triglicéridos (TG) y alcohol (metanol o etanol), formando como productos intermedios diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG) y como producto final esteres ( $\text{RCOOCH}_3$  o FAME) y

glicerina (GL). Las etapas secuenciales en la reacción de transesterificación de triglicéridos (TG) con metanol se esquematizan en la Figura 1 [10].



**Figura 1.** Etapas secuenciales en la reacción de transesterificación.

Investigaciones recientes se enfocan en el estudio de la cinética de la transesterificación de diferentes aceites vegetales (como girasol, higuierilla o palma africana, entre otros) con alcohol (metanol o etanol) en presencia de catalizadores heterogéneos ácidos o básicos (como NaOH, KOH, DMC, CaO, entre otros) [11-24]. En general, los estudios cinéticos para esta reacción se centran en la evaluación del efecto de la temperatura, la concentración de reactivos y demás parámetros de reacción (como solvente, tamaño de partícula o velocidad de agitación) sobre las constantes de velocidad y parámetros cinéticos, proponiéndose expresiones pseudohomogéneas de primer y segundo orden así como expresiones heterogéneas en términos de concentraciones y actividad de las sustancias presentes en el sistema de reacción. [21-36]. No obstante, los estudios que involucran expresiones cinéticas heterogéneas para la transesterificación de aceites vegetales son relativamente escasos [25,26].

Darnoko y Munir [11], obtuvieron metil ésteres mediante la transesterificación del aceite de palma con metanol, logrando conversiones mayores al 90% a 60 °C utilizando KOH como catalizador en concentraciones 1% w/w. Gryglewicz [12], estudió catalizadores heterogéneos incluyendo compuestos de calcio, sodio y bario en la transesterificación de aceites usados con metanol en presencia de solventes, observando que la utilización de solventes orgánicos como el tetrahidrofurano acelera los procesos de transesterificación.

Vujicic y col [24] estudiaron la cinética de la transesterificación del aceite de girasol refinado utilizando temperaturas entre 60 °C y 120 °C, presiones entre 1 bar – 15 bar, relación molar metanol/aceite de 6:1 y 1% w/w de CaO en un sistema discontinuo agitado a 200 rpm. Concluyeron que la cinética de la reacción se describe adecuadamente por una expresión pseudo-homogénea de primer orden, observando además, importantes restricciones por difusión, tanto externa como interna, al incrementar la temperatura de reacción.

En el ámbito nacional, Becerra [13] estudió la actividad catalítica de diferentes sólidos para esta reacción, encontrando altamente prometedor el uso de óxido de calcio, CaO, como catalizador para la transesterificación de aceites de palma con metanol. Posteriormente, otros autores reportaron estudios detallados del comportamiento de este sólido en el sistema catalítico [14], señalando que la activación previa del CaO con metanol aumenta la conversión a metil ésteres (FAME) del aceite de palma gracias a la formación del ión metóxido sobre la superficie del catalizador y que este material resulta estable para la reacción al no evidenciar lixiviación ni desactivación hasta en 20 reutilizaciones [14,37].

El recurrente uso de expresiones pseudo-homogéneas para describir la transesterificación de aceites vegetales [18,24] se fundamenta en el desconocimiento o poco entendimiento del mecanismo de la reacción en el sistema heterogéneo, donde son numerosas las suposiciones y simplificaciones que se incorporan para obtener finalmente una expresión cinética que represente, no solo los datos experimentales, sino también una adecuada descripción del fenómeno catalítico [29,30]. Si bien los reportes en la literatura coinciden en que al comienzo de la reacción se forma una fase activa (en la reacción catalizada con CaO consiste en un ión metóxido) que da paso la formación de intermedios tetraédricos, persisten las dudas sobre la vía del proceso que implica la formación y ruptura de dichos intermedios [18,30]. En algunos mecanismos se propone la formación de dos intermedios tetraédricos mientras que en otros se discute la

formación de un solo intermedio tetraédrico que posteriormente se reorganiza para formar los productos de la reacción.

En el Anexo A se muestra el mecanismo propuesto por diferentes autores [18,29], donde el ión metóxido que se une a la superficie del catalizador ataca al grupo carbonilo de la molécula de triglicéridos (etapa 1) dando formación a un intermedio tetraédrico (etapa 2). Posteriormente el intermedio se reorganiza para formar un anión diglicérido y una mol de éster metílico (etapa 3). El anión diglicérido se estabiliza por un protón de la superficie del catalizador para formar diglicérido y regenerar el catalizador. El ciclo continúa hasta que los tres centros carbonilo en el triglicérido han sido atacados por iones metóxido, produciendo una mol de glicerol y tres moles de ésteres metílicos.

### **1.1 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN**

Aunque existen expresiones pseudohomogéneas que describen adecuadamente el sistema o sistemas similares y son útiles para representar la transesterificación de aceites vegetales bajo condiciones de operación específicas, es deseable tener expresiones más completas que consideren el fenómeno catalítico (incluyendo adsorción y desorción de especies) y permitan derivar modelos más robustos que aumenten la capacidad predictiva del modelo bajo diversas condiciones de operación.

### **1.2 OBJETIVO**

Formular mecanismos de reacción y proponer expresiones cinéticas heterogéneas que describan adecuadamente la transesterificación del aceite de palma con metanol, mediante un proceso catalítico heterogéneo utilizando óxido de calcio, CaO.

## 2. METODOLOGÍA

En esta investigación se retoman trabajos anteriores relacionados con la transesterificación de aceite de palma con metanol en presencia de CaO [13,14] y para las mejores condiciones de reacción reportadas, se define un diseño experimental que permite obtener información para validar mecanismos de reacción propuestos. Se formulan dos nuevos mecanismos heterogéneos tomando como referencia los fenómenos descritos en la literatura [13,14,18,30] y las observaciones experimentales. Uno de los mecanismos sugiere una cinética Langmuir-Hinshelwood [35] e incluye las siguientes etapas: i) la adsorción de metanol sobre el catalizador para formar sitios activos, ii) la adsorción del aceite (triglicéridos) en los sitios activos del catalizador, iii) la reacción dada por el cambio en las especies químicas adsorbidas formando metil ésteres y iv) la desorción de la glicerina y regeneración del catalizador. El segundo mecanismo propuesto considera una cinética Eley-Rideal [35] y corresponde al mecanismo anteriormente descrito omitiendo la adsorción del aceite en los sitios activos. Para ambos mecanismos se derivan expresiones cinéticas utilizando la teoría del estado pseudoestacionario [35] y se correlacionan sus parámetros utilizando datos de velocidad de reacción inicial. Finalmente, las expresiones cinéticas derivadas de los mecanismos propuestos se utilizan para simular la reacción en un sistema discontinuo y estadísticamente (por comparación con los datos experimentales) se establece su precisión para representar el sistema. Adicionalmente, los datos simulados se comparan con predicciones del sistema utilizando una expresión cinética pseudohomogénea tomada de la literatura [18].

### 2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Las mejores condiciones determinadas para la transesterificación de aceite de palma con metanol utilizando óxido de calcio en un reactor discontinuo fueron

tomadas de la literatura [14], Tabla 1. Estas condiciones describen el sistema experimental que en adelante se denomina “sistema de reacción estándar”.

**Tabla 1.** Condiciones de activación y reacción [14].

Parámetro	Valor
Tiempo de activación	1.5 horas
Temperatura de activación	ambiente
Relación molar metanol/aceite	6.9
% Catalizador (w/w)	0.5
Temperatura de reacción	60 °C
Tiempo de reacción	4 horas
Agitación	770 rpm

Según los reportes de la literatura [14] bajo las condiciones estándar se garantiza la ausencia de limitaciones difusionales asegurando mediciones de la cinética intrínseca de la reacción.

Para el desarrollo de la matriz de experimentos se definieron los factores: relación molar alcohol/aceite (cantidad de alcohol y aceite) y cantidad de catalizador, así como la temperatura de reacción. Para su elección se consideró que estos parámetros son fácilmente medibles o fáciles de correlacionar en el sistema de reacción y se espera que la velocidad de reacción presente variabilidad ante sus fluctuaciones. Para el diseño experimental se utilizaron dos niveles superiores y dos niveles inferiores a los valores estándar para las variables cantidad de alcohol, aceite y catalizador, mientras que para la variable temperatura se utilizó un nivel superior y uno inferior. Los rangos se establecieron de acuerdo a las relaciones molares reportadas en la literatura y considerando además suficiente cantidad de reactivos para garantizar la formación de fases distinguibles, la facilidad en la toma de muestras y el adecuado funcionamiento del montaje experimental que se describe más adelante (apartado 2.2). Para todos los experimentos se utilizó un

volumen total de reacción  $\approx$  50 ml. La descripción de niveles para cada factor y su correspondiente valor se presentan en el Anexo B, Tablas B1 y B2, respectivamente.

Dado que el objetivo de la experimentación es conocer la influencia de cada una de las variables en la velocidad de reacción, se utilizó un diseño experimental de un factor a la vez [37]. Adicionalmente, para disminuir la presencia de errores no aleatorios en la investigación, se aleatorizaron los experimentos siguiendo técnicas descritas en la literatura [37]. En el Anexo B, Tabla B3 se muestra la matriz de experimentos en el orden que fueron realizados. En la Tabla B3 del Anexo B, se resalta que los experimentos 13, 17, 3 y 8 corresponden a la reacción estándar con 3 réplicas. Estos experimentos se utilizaron para determinar la incertidumbre en la determinación de la conversión de aceite en el sistema de reacción. Igualmente, los experimentos 16 y 18 se realizaron con las condiciones estándar, excepto la temperatura. Estos experimentos junto con el experimento estándar se utilizaron para determinar los parámetros cinéticos, energía de activación y factor pre-exponencial [35]. Por otro lado, en los experimentos 1, 2, 4 y 5 solo se varió la cantidad de aceite; en los experimentos 6, 7, 9 y 10 solo se varió la cantidad de alcohol y en los experimentos 11, 12, 14 y 15 solo se varió la cantidad de catalizador. Con esos tres grupos de experimentos y el experimento estándar se evaluó el efecto de la concentración de cada una de las especies (aceite, alcohol y catalizador) en la velocidad de reacción.

## **2.2 MONTAJE EXPERIMENTAL**

Tanto para la activación del catalizador como para la reacción de transesterificación, se utilizó un sistema de reacción discontinuo, compuesto por un balón de tres bocas con capacidad para 100 ml, con sistema de condensación, muestreo, control de temperatura y agitación magnética, similar al utilizado por Gómez [14].

### **2.2.1 Formación del metóxido de calcio (activación)**

La activación del catalizador se realizó según el procedimiento reportado [14]. El metanol (pureza 99.9%, Merck) se puso en contacto con el CaO pulverizado (diámetro de partícula promedio 280  $\mu\text{m}$ ) sin calcinar, en las proporciones definidas para cada experimento (Anexo B). La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética (770 rpm) durante 1.5 horas a temperatura ambiente (promedio 28  $^{\circ}\text{C}$ ).

### **2.2.2 Reacción de transesterificación**

El aceite de palma fue suministrado por la empresa C.I. SACEITES S.A. con la siguiente composición de ácidos grasos: 43.2% de ácido palmítico, 42% de ácido Oleico, 9.2% de ácido linoleico, 4% de ácido esteárico y 1.6% de trazas de otros ácidos grasos. Dado que a temperatura ambiente el aceite solidifica, se precalentó para tenerlo en fase fluida. La cantidad correspondiente a cada experimento (Anexo B) se adicionó al sistema una vez finalizada la etapa de activación y se llevó a la temperatura de reacción ( $\pm 1$   $^{\circ}\text{C}$ ) utilizando una plancha de agitación con control de temperatura (WISESTIR MSH200). Del sistema de reacción se extrajeron muestras ( $\approx 0.5$  ml) a los 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos que posteriormente se analizaron por cromatografía de gases.

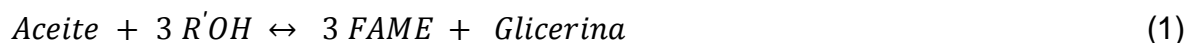
## **2.3 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS**

Las muestras de reacción se decantaron y se analizó la capa menos densa (rica en metil ésteres) mediante cromatografía de gases. Para el análisis cromatográfico se disolvieron 20  $\mu\text{l}$  de la capa menos densa (metil ésteres) en 800  $\mu\text{l}$  de n-hexano (pureza > 96%, Merck) y 2% en peso de patrón interno (dodecano pureza > 99%, Sigma- Aldrich). Se usó un cromatógrafo HP 6890, equipado con una columna capilar HP-INNOWAX, 30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ , con detector FID e inyector automático. La rampa de temperatura del horno fue: 90  $^{\circ}\text{C}$  (4 min), seguida de una rampa de 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 220  $^{\circ}\text{C}$  (4 min) y finalmente una rampa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 230  $^{\circ}\text{C}$  (9 min). Para la cuantificación de los metil ésteres (FAME), se utilizó una curva de calibración con patrones y una mezcla de metil ésteres (Supelco).

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1 DETERMINACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE ACEITE

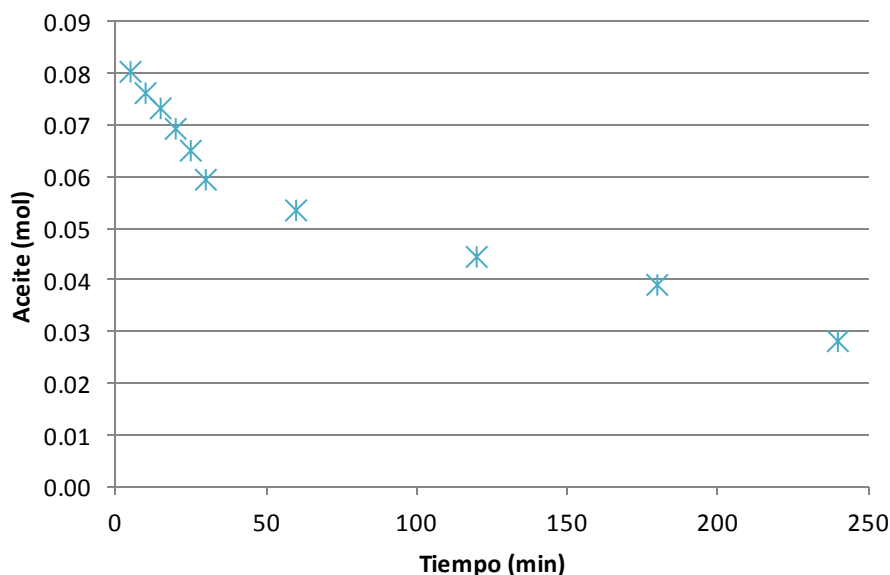
En la transesterificación del aceite de palma con alcoholes, en presencia de un catalizador, se obtienen ésteres grasos y glicerina. Debido a que el aceite está compuesto por triglicéridos, se tienen reacciones intermedias, consecutivas e inmediatas, a diglicéridos y monoglicéridos para obtener finalmente 3 moles de FAME. Estequiométricamente la reacción de transesterificación se representa por la Ecuación (1).



A partir de la estequiometría de la reacción, es posible determinar las distintas relaciones de velocidad de aparición y desaparición de reactivos y productos, Ecuación (2) [35].

$$-\frac{r_A}{1} = -\frac{r_{OH}}{3} = \frac{r_F}{1} = \frac{r_G}{3} \quad (2)$$

Una vez determinado por cromatografía de gases el % w/w de FAME en la muestra y considerando los factores de dilución correspondientes, se encontró la concentración de FAME en la mezcla de reacción y por estequiometría, la cantidad de aceite que reaccionó. A manera de ejemplo, en el Anexo C, se muestran las cantidades de FAME y aceite en el tiempo para la reacción estándar. En la Figura 2 se muestran las moles de aceite en el tiempo para la misma reacción. La tendencia lineal definida con pendiente negativa en los primeros minutos de la reacción facilita la posterior determinación de las velocidades iniciales de reacción.



**Figura 2.** Moles de aceite en el tiempo para la reacción estándar.

### 3.2 INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE ACEITE

En la experimentación realizada aparecen diversas fuentes de error o incertidumbre, tanto en la preparación de las muestras de reacción, los equipos utilizados, el control de temperatura, la toma y preparación de muestras para su análisis, el análisis de las muestras e incluso en redondeos numéricos en la manipulación de datos; adicional a posibles errores sistemáticos o no sistemáticos como errores humanos, desgaste de equipos e incluso fluctuaciones en condiciones atmosféricas o suministro de servicios al laboratorio. Dada la complejidad en la cuantificación de cada una de las posibles fuentes de error por separado, en esta investigación se optó por determinar una incertidumbre combinada [31,32], previamente minimizando los errores sistemáticos a partir de la aleatorización de los experimentos. Para determinar la incertidumbre combinada, se realizaron 3 réplicas del experimento estándar, (experimentos 13, 17, 3 y 8, Tabla B3, Anexo B). Con los resultados de estos experimentos se estimó el promedio y la desviación estándar para la conversión de aceite, Tabla 2.

**Tabla 2.** Desviación estándar de la conversión de aceite.

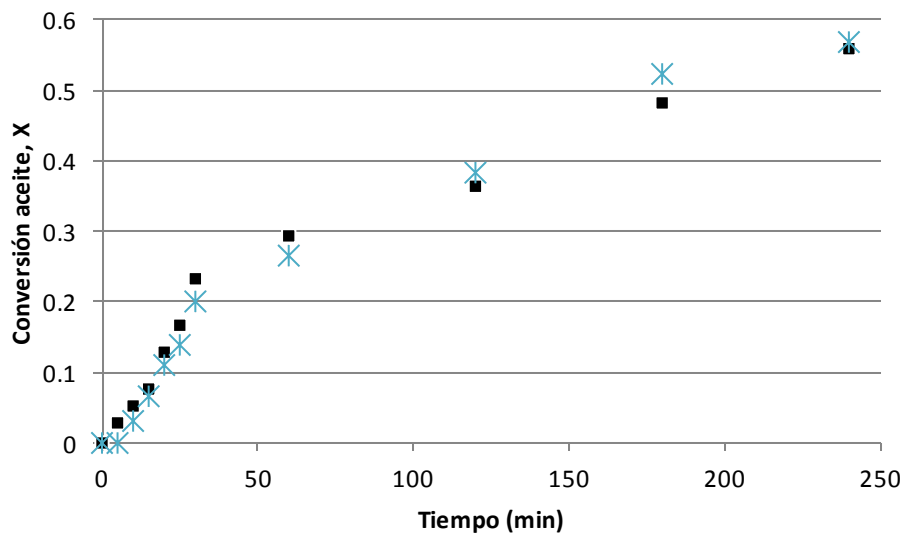
Tiempo (min)	Conversión de aceite Promedio	Desviación Estándar
0	0,000	0,000
5	0,024	0,023
10	0,059	0,032
15	0,091	0,034
20	0,138	0,034
25	0,177	0,044
30	0,242	0,047
60	0,308	0,050
120	0,406	0,056
180	0,513	0,028
240	0,597	0,058

En la Tabla 2 se observa que la máxima desviación (alrededor del 6%) se da para los mayores tiempos de reacción, lo cual puede explicarse por el cambio del volumen que sufre el sistema con la toma de cada una de las muestras. Aún así, se observa que para las velocidades de reacción iniciales, utilizadas posteriormente para la correlación de datos de este estudio, la desviación está alrededor de 3%. Se asume que en este error, se incluyen simultáneamente todas las posibles fuentes de incertidumbre presentes en la experimentación y análisis [31,32].

### 3.3 VALIDACIÓN DE LA SUPOSICIÓN DE VOLUMEN CONSTANTE

Para la correlación de datos que se describe en el apartado 3.5, se supone que el volumen de reacción permanece constante a través del tiempo; sin embargo, el montaje experimental utilizado implica la disminución de volumen total con la toma de muestras. En el peor escenario, para la última muestra tomada, el volumen de reacción disminuyó en un 10% del volumen inicial. Considerando que en la

determinación de parámetros de las expresiones cinéticas se utilizan valores de velocidad de reacción inicial, para estos tiempos de reacción el volumen inicial no ha alcanzado variaciones superiores al 2 % y por lo tanto es válido suponer volumen constante para el análisis de resultados. Adicionalmente, esta suposición se validó realizando un set de experimentos adicional (experimentos a volumen constante), donde se preparó la mezcla de reacción estándar y se tomó una única muestra después de un tiempo de reacción fijo. Posteriormente los resultados se compararon con la conversión de aceite determinada para el mismo tiempo de reacción en experimentos donde se efectuó la toma sucesiva de muestras para diferentes tiempos. En la Figura 3 se comparan los resultados de la reacción estándar con los resultados de los experimentos adicionales, observándose similitud para todos los datos dentro de la incertidumbre definida.



**Figura 3.** Comparación de la conversión de aceite en el experimento estándar (■) con experimentos independientes a volumen constante (x).

### 3.4 MODELOS HETEROGÉNEOS PROPUESTOS

Los mecanismos de reacción propuestos en este estudio se apoyan en la literatura descrita en la introducción [29] (ver Anexo A).

### 3.4.1 Modelo a partir de mecanismos Langmuir- Hinshelwood (LH)

El mecanismo propuesto en la literatura [29] se simplificó suponiendo que el ataque nucleofílico se da simultáneamente en cada uno de los 3 grupos carbonilos de la molécula de triglicérido, generando un intermedio tetraédrico del cual se obtienen las 3 moléculas de FAME y el anión glicerol, Ecuaciones (3) – (6); es decir, para este mecanismo no se considera la formación de diglicéridos ni monoglicéridos sino que la transformación de triglicéridos a metil ésteres se da en un solo paso. Por tal razón, en el mecanismo propuesto la etapa de reacción (Ecuación (5)) se considera irreversible.



Utilizando la hipótesis del estado pseudoestacionario, donde se asume que la aparición y desaparición de las especies intermedias se da de forma inmediata y por lo tanto su velocidad de reacción es cero [35], se plantean las Ecuaciones (7) – (9), con las cuales se hace posible expresar la concentración de las especies intermedias en términos de las concentraciones conocidas (Aceite, Alcohol y catalizador).

$$-r_{\text{OH} \cdot \text{ S}} = 0 = k_1 [\text{ OH}]^3 [\text{ S}] - k_{-1} [\text{ OH} \cdot \text{ S}] - k_2 [\text{ OH} \cdot \text{ S}] [\text{ A}] + k_{-2} [\text{ A} \cdot \text{ OH} \cdot \text{ S}] \quad (7)$$

$$-r_{\text{A} \cdot \text{ OH} \cdot \text{ S}} = 0 = k_2 [\text{ OH} \cdot \text{ S}] [\text{ A}] - k_{-2} [\text{ A} \cdot \text{ OH} \cdot \text{ S}] - k_3 [\text{ A} \cdot \text{ OH} \cdot \text{ S}] \quad (8)$$

$$-r_{\text{F} \cdot \text{ S}} = 0 = k_3 [\text{ A} \cdot \text{ OH} \cdot \text{ S}] - k_4 [\text{ F} \cdot \text{ S}] + k_{-4} [\text{ G}] [\text{ S}] \quad (9)$$

Con: [OH], [A], [G], [S] = Concentración de Alcohol, aceite y glicerina y sitios activos, respectivamente.

Suponiendo que la etapa de reacción (Ecuación (5)) es la etapa controlante, como sucede con el 75% de las reacciones catalíticas [35], la velocidad de reacción del aceite está dada por la Ecuación (10); implicando además, que la constante  $k_3$  es mucho menor en magnitud que las demás constantes.

$$-r_A = k_3 [A \cdot OH \cdot S] \quad (10)$$

De las Ecuaciones (7) – (9) se tiene:

$$[OH \cdot S] = K_{OH} [OH]^3 [S] \quad (11)$$

$$[A \cdot OH \cdot S] = K_{OH} K_A [A] [OH]^3 [S] \quad (12)$$

$$[F \cdot S] = \frac{k_3 K_{OH} K_A}{k_4} [A] [OH]^3 [S] + \frac{1}{K_G} [G] [S] \quad (13)$$

Donde,  $K_{OH} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ ,  $K_A = \frac{k_2}{k_{-2}}$ ,  $K_G = \frac{k_4}{k_{-4}}$ , constantes de equilibrio de adsorción de alcohol, aceite y glicerina, respectivamente.

La concentración de sitios [S] se puede obtener de la concentración total de catalizador,  $C_T$ , el cual estará conformado por los sitios activos y los sitios donde se adsorben las especies, Ecuación (14).

$$C_T = [S] + [OH \cdot S] + [A \cdot OH \cdot S] + [F \cdot S] \quad (14)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (11) – (13) en (14), y despejando la concentración de sitios activos, [S], se tiene:

$$[S] = \frac{C_T}{1 + K_{OH} [OH]^3 + K_{OH} K_A [A] [OH]^3 + \frac{k_3 K_{OH} K_A}{k_4} [A] [OH]^3 + \frac{k_{-4}}{K_4} [G]} \quad (15)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (11) – (13) y (15) en (10), se obtiene la Ecuación cinética derivada del mecanismo Langmiur-Hinshelwood, Ecuación (16) (Modelo LH).

$$-r_A = \frac{k_3 K_{OH} K_A [A] [OH]^3 C_T}{1 + K_{OH} [OH]^3 + K_{OH} K_A [A] [OH]^3 + \frac{k_3 K_{OH} K_A}{k_4} [A] [OH]^3 + \frac{1}{K_G} [G]} \quad (16)$$

### 3.4.2 Modelo a partir de mecanismos Eley–Rideal (ER)

Para el segundo mecanismo propuesto, Ecuaciones (17) – (19) se supone que no ocurre la adsorción del aceite sobre el sitio activo formado por la adsorción del alcohol en el catalizador, sino que una vez el aceite entra en contacto con la especie activa (metóxido), se obtienen los productos, FAME y glicerina, la cual posteriormente se desorbe para regenerar el sitio catalítico. Suponiendo nuevamente que la reacción (Ecuación (18)) es la etapa controlante, se obtiene la Ecuación (20). (Modelo ER).



$$-r_A = \frac{k_2 K_{OH} [A] [OH]^3 C_T}{1 + K_{OH} [OH]^3 + \frac{k_2 K_{OH}}{k_3} [A] [OH]^3 + \frac{1}{K_G} [G]} \quad (20)$$

Donde las constantes de equilibrio de adsorción del alcohol y la glicerina se definen por  $K_{OH} = \frac{k_1}{k_{-1}}$  y  $K_G = \frac{k_3}{k_{-3}}$ , respectivamente.

### 3.5 AJUSTE DE PARÁMETROS UTILIZANDO VELOCIDADES DE REACCIÓN INICIAL

Las velocidades de reacción iniciales se determinaron a partir de los gráficos de moles de aceite en el tiempo para cada reacción (Figura 2). Dado el comportamiento lineal para los primeros minutos de la reacción, la curva se ajustó a una línea recta cuya pendiente ( $Dn_A/dt$ ) puede asumirse como la velocidad de reacción inicial. En el Anexo D se muestra a manera de ejemplo la determinación de la velocidad de reacción inicial para la reacción estándar (-0.722 mol/L\*min). La Tabla 3 muestra los valores de la velocidad inicial para las demás reacciones.

**Tabla 3.** Velocidad de reacción inicial para cada experimento.

Reacción	Velocidad Inicial (mol/L * min)	Reacción	Velocidad Inicial (mol/L * min)
13	-0.7221	9	-0.4069
12	-0.1504	5	-0.0453
6	-0.1476	3	-0.1031
15	-0.1272	18*	-0.1429
16*	-0.1371	8*	-0.4047
17	-0.1897	1	-0.0617
4	-0.1034	10	-0.1089
14	-0.0650	2	-0.5015
7	-0.1207	11	-0.2049

El procedimiento matemático para la correlación de parámetros se realizó con la herramienta Solver de Microsoft Excel, aplicando un método evolutivo, que utiliza algoritmos genéticos en la búsqueda del óptimo para el problema definido. Se utilizó una precisión de  $1 \times 10^{-9}$ , máximo de 1000 iteraciones, 300 segundos y se especificaron límites para los parámetros de acuerdo a los reportes de la literatura [18,24,33]. Los resultados de las correlaciones se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Parámetros correlacionados para los modelos propuestos.

Modelo LH (Ecuación 16)			Modelo ER (Ecuación 20)		
Parámetro	Valor	Unidades	Parámetro	Valor	Unidades
$k_3$	0.066	Min <sup>-1</sup>	$k_2$	0.056	L * Min <sup>-1</sup> /mol
$K_{OH}$	0.99	L <sup>3</sup> /mol <sup>3</sup>	$K_{OH}$	390.4	L <sup>3</sup> /mol <sup>3</sup>
$K_A$	836387.3	L/mol	$k_2/k_3$	1 x 10 <sup>-6</sup>	L/mol
$k_3/k_4$	1.41 x 10 <sup>-8</sup>	Adim	$K_G$	2957.2	mol/L
$K_G$	605.1	mol/L			

Adim: adimensional.

### 3.6 VALIDACIÓN Y COMPARACIÓN DE LOS MODELOS

Para validar los modelos y comparar su capacidad predictiva en la transesterificación de aceite de palma con CaO, se utilizaron todos los datos experimentales y no solo los datos de velocidad de reacción inicial que se usaron para correlacionar los parámetros (apartado 3.5). Para ello, las expresiones cinéticas (Ecuaciones (16) y (20)) se llevaron a la ecuación de diseño de un reactor por lotes, manteniendo la suposición que el volumen de reacción permanece constante y considerando elementos de ingeniería de las reacciones químicas como tablas estequiométricas [35]; adicionalmente, se expresó la concentración de las especies presentes en el sistema de reacción en términos de la concentración inicial del reactivo límite (aceite) y la conversión (X), Ecuaciones (21) – (24), que al sustituirlas en la Ecuación (16) se obtiene la Ecuación (25).

$$C_A = C_{AO} (1 - X) \quad (21)$$

$$C_{OH} = C_{AO} (\theta - 3X) \quad (22)$$

$$C_F = C_{AO} (3X) \quad (23)$$

$$C_G = C_{AO} (X) \quad (24)$$

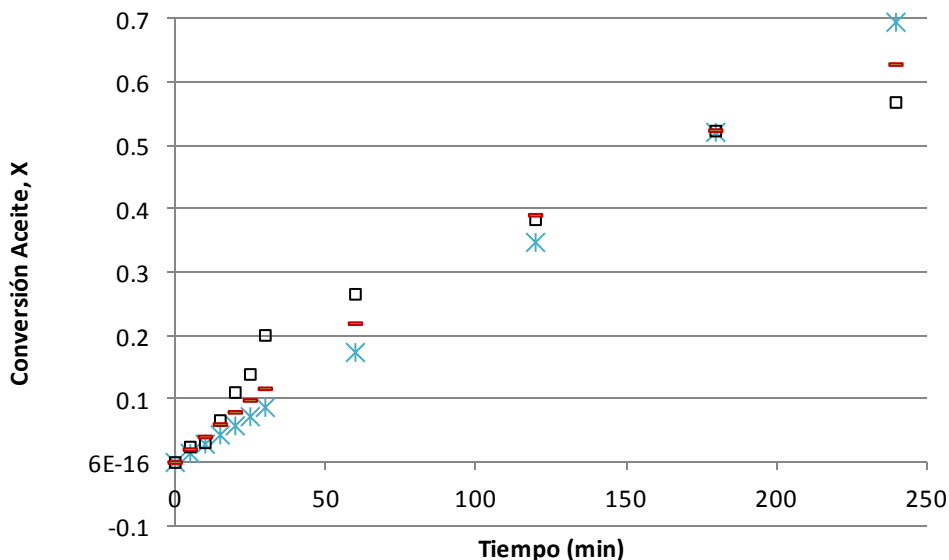
$$-r_A = \frac{k_3 K_{OH} K_A C_{AO}^3 (1-X)(\theta-3X)^3 C_T}{1 + K_A K_{OH} C_{AO}^4 (1-X)(\theta-3X)^3 \left(1 + \frac{k_3}{k_4}\right) + C_{AO}^3 K_{OH} (\theta-3X)^3 + \frac{1}{K_G} C_{AO} (X)} \quad (25)$$

Donde  $\theta = \frac{N_{iniciales alcohol}}{N_{iniciales aceite}}$ ,  $C_{AO}$ : Concentración inicial de aceite.

De forma análoga se obtienen la Ecuación (26) partiendo del modelo ER (Ecuación (20)).

$$-r_A = \frac{k_2 K_A C_{AO}^3 (1-X)(\theta-3X)^3 C_T}{1 + K_A C_{AO}^3 (\theta-3X)^3 \left(1 + \frac{k_2}{k_3} C_{AO} (1-X)\right) + \frac{1}{K_G} C_{AO} (X)} \quad (26)$$

Las Ecuaciones (25) y (26) se solucionaron numéricamente utilizando el método de Runge-Kutta de orden 4 [38] utilizando los parámetros de la Tabla 4, los resultados se muestran en la Figura 4.



**Figura 4.** Comparación de la conversión estimada con el modelo LH, Ecuación 25, (\*), el modelo ER, Ecuación 26, (-) y los datos experimentales (□).

Para comparar estadísticamente la precisión de los modelos en la representación de los datos experimentales, se determinó la suma de la diferencia de cuadrados entre los datos estimados por los modelos y los valores experimentales correspondientes. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Diferencia de la suma de cuadrados para los modelos propuestos.

Modelo	Diferencia de Cuadrados (SCR)
Modelo LH (Ecuación 25)	0.046
Modelo ER (Ecuación 26)	0.015

Como se observa en la Tabla 5, para los dos modelos heterogéneos que se proponen en esta investigación, se logró obtener una aceptable representación del sistema. Se observa en ambos casos, que existe una mejor descripción de las conversiones a tiempos cortos (Figura 4), lo cual es justificable ya que se usaron los datos de velocidad de reacción inicial para obtener los parámetros característicos de cada modelo. Sin embargo, para tiempos superiores a 60 minutos la correlación de los modelos evidencia diferencias con relación a los datos experimentales, manteniendo una tendencia relativamente buena; hay que considerar en este punto, que los datos experimentales tienen una incertidumbre entre el 3% y el 6% (apartado 3.2), siendo mayor para los tiempo superiores.

### 3.7 MODELO PSEUDOHOMOGÉNEO (PH)

En la literatura se representa la reacción de transesterificación por catálisis heterogénea a través de expresiones cinéticas homogéneas [18,24], generalmente justificados en el hecho de que el alcohol se encuentra en exceso en la reacción de transesterificación, por lo cual se asume que la concentración del alcohol no cambia con el tiempo y de esta manera se omite su inclusión en la expresión cinética. Por otro lado, se supone que la reacción es irreversible dadas las reacciones secundarias que se presentan de forma paralela. La reacción global se describe con la Ecuación (27) y su cinética por la Ecuación (28).



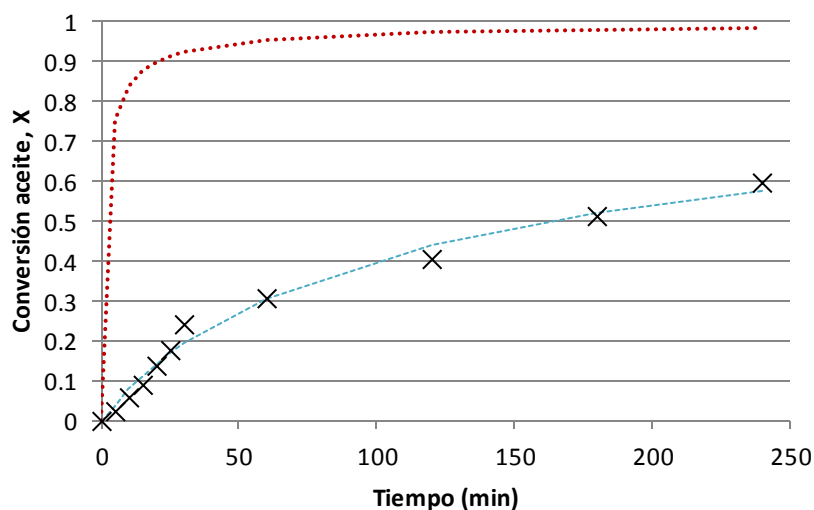
$$-r_A = k [A]^\alpha \quad (28)$$

Para efectos de comparación, en este estudio se contrastó el modelo pseudohomogéneo reportado por Neyda y col [18], Ecuación (28), con los modelos heterogéneos propuestos en este estudio (Ecuación (25), (26)) y los datos experimentales. La Ecuación (28) se manipuló algebraicamente con el mismo procedimiento descrito en el apartado 3.6, obteniéndose la Ecuación (29).

$$-r_A = k C_{A0}^{\alpha-1} (1 - X)^\alpha \quad (29)$$

Inicialmente, la Ecuación (29) se simuló utilizando los parámetros cinéticos reportados por los autores (constante de reacción,  $k = 2.4364$ , orden de reacción,  $\alpha = 2.403$ ) [18] y luego se estimaron nuevos parámetros para el mismo modelo utilizando datos de velocidad de reacción inicial tomados en el laboratorio.

La Figura 5 muestra la comparación de las predicciones del modelo homogéneo (Ecuación (29)) utilizando parámetros cinéticos reportados [18] y parámetros cinéticos ajustados en esta investigación siguiendo un procedimiento similar al detallado en el apartado 3.5, donde se obtuvo constante de reacción,  $k = 0.012$  y orden de reacción,  $\alpha = 2.2537$ . Se observa que al utilizar los parámetros cinéticos reportados, no se tiene una adecuada correlación de los datos experimentales, lo cual es justificable por tratarse de sistemas catalíticos diferentes; sin embargo, al realizar la correlación para ajustar los datos experimentales a este tipo de modelos, se obtiene un excelente ajuste, con una suma de diferencia de cuadrados (SCR) de 0.0043.



**Figura 5.** Comparación del modelo homogéneo (PH) utilizando parámetros cinéticos reportados (\*\*\*\*\*) y parámetros cinéticos correlacionados en este estudio (-----) con los datos experimentales (x).

Aunque el modelo pseudohomogéneo propuesto por Neyda y col [18], puede ajustarse correctamente a los datos experimentales obtenidos cuando se utilizan los parámetros cinéticos correlacionados en este estudio, para este tipo de proceso es deseable contar con una expresión cinética más detallada que describa el efecto de la adsorción y desorción de la especie presentes en el proceso heterogéneo a lo largo de la reacción, por ejemplo las Ecuaciones (16) y (20).

### 3.8 DETERMINACIÓN DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FACTOR PREEXPONENCIAL

Con los resultados de las reacciones 16, 18 y 8 de la Tabla B3, Anexo B (variación de la temperatura de reacción), se estimaron los parámetros cinéticos, energía de activación,  $E_a$ , y el factor preexponencial de Arrhenius, A, Tabla 6. Se utilizó la metodología propuesta en la literatura [35] linealizando la Ecuación de Arrhenius, graficando  $\ln k$  Vs  $1/T$  y determinando la pendiente de la recta obtenida como  $-E_a/R$ , con R = constante universal de los gases. En la Tabla 6 se observa una

adecuada concordancia (en magnitud) con valores reportados para estos parámetros en la literatura para sistemas de reacción similares (energías de activación entre 21 y 51 KJ/mol [33,24]).

**Tabla 6.** Parámetros cinéticos para cada uno de los Modelos propuestos.

Parámetro	Modelo LH (Ec 25)	Modelo ER (Ec 26)	Modelo PH (Ec 29)
k	0.066	0.056	0.012
$E_a$ (Kj/mol)	53.1620	53.8440	56.2942
A ( $\text{min}^{-1}$ )	$1.15 \times 10^8$	$1.15 \times 10^8$	$1.15 \times 10^8$

## CONCLUSIONES

Se propusieron dos nuevos modelos cinéticos heterogéneos que representan en forma aceptable ( $SCR < 0.045$ ) la transesterificación de aceite de palma con metanol utilizando CaO como catalizador y a su vez ayudan a entender en mayor detalle el proceso catalítico por incluir fenómenos de adsorción y desorción. La validación de los parámetros cinéticos encontrados, a partir de las velocidades de reacción inicial, arroja valores de constantes y parámetros cinéticos dentro de los intervalos reportados por la literatura; por lo tanto los modelos propuestos pueden utilizarse para el modelado y simulación de la reacción o para el diseño de reactores que operen dentro de las condiciones definidas en este estudio.

A partir de los resultados de esta investigación, desarrollada con limitaciones propias de un trabajo de pregrado, se brinda una perspectiva muy prometedora y complementaria en lo concerniente al conocimiento y representación de los fenómenos físico-químicos que tienen lugar en la producción de biodiesel, a partir de la catálisis heterogénea, razón por la cual valdría la pena continuar investigando en el tema para validar o refutar diferentes suposiciones planteadas y conseguir modelos fenomenológicos que incrementen el poder predictivo de las ecuaciones utilizadas para representar la cinética de transesterificación de ácidos grasos.

## RECOMENDACIONES

En los modelos cinéticos propuestos, la ausencia de diglicéridos y monoglicéridos (productos intermedios) hicieron parte de las simplificaciones. Si se pudieran incluir tales compuestos en el análisis, se podría mejorar el pronóstico de los modelos; para ello se necesitaría mayor experimentación y otras técnicas analíticas, diseño experimental mucho más completo y detallado, estándares para calibraciones y optimización del sistema catalítico. Adicionalmente, sería necesario implementar técnicas como IR in situ para tener evidencias claras que ayuden a justificar la existencia de especies intermedias y la validación de modelos más estructurados.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) MURUGESAN A., UMARANI C., SUBRAMANIAN R. AND NEDUNCHEZHIAN N. Biodiesel as an alternative fuel for diesel engines—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, April 2009, pp 653-662.
- (2) S. SUMATHI, S.P. CHAI, A.R. MOHAMED. Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 12, December 2008, pp 2404-2421.
- (3) THAPAT SILALERTRUKSA, SÉBASTIEN BONNET, SHABBIR H. GHEEWALA. Life cycle costing and externalities of palm oil biodiesel in Thailand. *Journal of Cleaner Production*, Vol.28, June 2012, pp 225-232.
- (4) K.T. TAN, K.T. LEE, A.R. MOHAMED, S. BHATIA. Palm oil. Addressing issues and towards sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, February 2009, pp 420-427.
- (5) H.C. ONGA, T.M.I. MAHLIAA, H.H. MASJUKIA, R.S. NORHASYIMAB. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, October 2011, pp 3501-3515.
- (6) FIDERMAN MACHUCA-MARTÍNEZ, JHON ERIC MELLIZO CERÓN, JAIME ANDRÉS ROJAS HOYOS. Optimización de condiciones de operación en la transesterificación de aceites de higuera y palma con etanol e hidróxido de Sodio. *Revista Bistua*, Vol. 8, 2010, pp 78-87.
- (7) SCHUCHARDT, et al. "Transesterification of Vegetable Oils: A Review. En *J Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, 1998, pp 199-210.
- (8) PEDRO N. BENJUMEA H., JOHN R. AGUDELO S., GABRIEL JAIME CANO. Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. *Revista Scientia et technica*, Vol. 24, Mayo 2004, pp 169-174.

- (9) ABEBE K. ENDALEW, YOHANNES KIROS, ROLANDO ZANZI. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 35, October 2011, pp 3787-3809.
- (10) VICENTE G, MARTÍNEZ M, ARACIL J, ESTEBAN A. Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Ind Eng Chem*, Vol. 44, 2005, pp 5447-5454.
- (11) DARNOKO, D. AND MUNIR, C., Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *JAOCS*, Vol. 77, 2000, pp 1263-1267.
- (12) GRYGLEWICZ, S., Rapeseed Oil Methyl Ester Preparation using Heterogeneous Catalysts. *Bioresource Technology*, Vol. 70, December 1999, pp 249-253.
- (13) MÓNICA BECERRA ORTEGA. Desarrollo de catalizadores sólidos de naturaleza básica y su aplicación en la producción de biodiesel a partir de aceite de palma africana. Tesis magister en Ingeniería Química. Bucaramanga, Colombia. Universidad de Santander, Facultad de Ingenierías Físico- Químicas, 2009.61 h.
- (14) LILIANA MARCELA GÓMEZ IBÁÑEZ. Evaluación del óxido de calcio en la transesterificación del aceite de palma. Tesis pregrado Ingeniería Química. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico- Químicas, 2011. 39 h.
- (15) FREEDMAN ET AL., 1984; 1986; Mittelbach y Trathnigg, 1990; Nouredini y Zhu, 1997.
- (16) SURBHI SEMWAL, AJAY K. ARORA, RAJENDRA P. BADONI, DEEPAK K. TULI. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, Vol. 102, February 2011, pp 2151-2161.
- (17) GERALD KAFUKU, MAN KEE LAM, JIBRAIL KANSEDO, KEAT TEONG LEE, MAKAME MBARAWA. Heterogeneous catalyzed biodiesel production from *Moringa oleifera* oil. *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, November 2010, pp 1525-1529.
- (18) NEYDA C. OM TAPANES A, DONATO A. GOMES ARANDA A, JOSÉ W. DE MESQUITA CARNEIRO B, OCTAVIO A. CEVA ANTUNES C. Transesterification of *Jatropha curcas* oil

glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, Vol. 87, August 2008, pp 2286-2295.

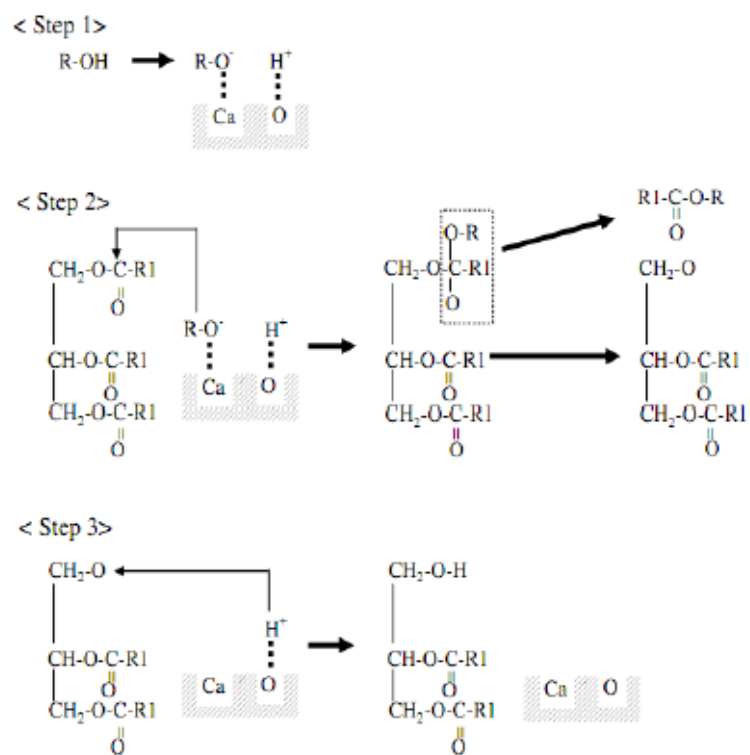
- (19) LIPING ZHANG, BOYANG SHENG, ZHONG XIN, QUN LIU, SHUZHEN SUN. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. *Bioresource Technology*, Vol. 101, November 2010, pp 8144-8150.
- (20) ADRIÁN ÁVILA, ANTONIO BULA Y HOMERO SANJUÁN. Cinética de la transesterificación de la oleína de palma africana con etanol. *Revista Interciencia*, Vol. 33, 2008, pp 232- 236.
- (21) SANAZ SHAHLA, GEK CHENG NGOH, AND ROZITAYUSOFF. The Evaluation of Various Kinetic Models for Base-Catalyzed 1 Ethanolysis of Palm Oil. *Bioresource Technology*, Vol. 104, January 2012, pp 1-5.
- (22) FREEDMAN et al. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *JAOCS*, Vol. 61, 1984, 1638-1643.
- (23) XUEJUN LIU, XIANGLAN PIAO, YUJUN WANG, SHENLIN ZHU, HUAYANG HE. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*, Vol. 87, June 2008, pp 1076-1082.
- (24) DJ. VUJICIC, D. COMIC, A. ZARUBICA, R. MICIC, G. BOSKOVIC. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel*, Vol. 89, August 2010, pp 2054-2061.
- (25) DARNOKO, D. AND MUNIR, C., Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *JAOCS*, Vol. 77, 2000, pp 1263-1267.
- (26) ALBERTO RICARDO ALBIS ARRIETA, JULIÁN ANDRÉS PARRA GARRIDO, FRANCISCO J. SÁNCHEZ CASTELLANOS. Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea. *Revista ingeniería e investigación*, Vol. 25, 2005, pp 71-77.

- (27)VLADA B. VELJKOVIC', OLIVERA S. STAMENKOVIC', ZORAN B. TODOROVIC', MIODRAG L. LAZIC', DEJAN U. SKALA. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel*, Vol. 88, September 2009, pp 1554-1562.
- (28)WANG, Y. LIU, X. HE, H. ZHU, S. PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, Vol. 87, February 2008, pp 216-221.
- (29)GRANADOS M. L, POVES M.D.Z, ALONSO D.M, MARISCAL R., GALISTEO F.C, MORENO- TOST R., SANTAMARÍA J., FIERRO J.L.D. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 73, May 2007, pp 317-326.
- (30)PENG-LIM BOEYA, GAANTY PRAGAS MANIAMA, SHAFIDA ABD HAMIDB. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 168, March 2011, pp 15-22.
- (31)BQCA. HERVOT, E. I. – ING. UTGÉS, E. E. – BQCO. FARÍAS, A. R. – FCÉUTICO DELGADO, J. M. – BQCA ALONSO, M. R., – RODRÍGUEZ SOLER, S. – ZAMBÓN, R. Incertidumbre de medición en determinaciones químicas.
- (32)ROBERT D. CHIRICO, MICHAEL FRENKEL, AND VLADIMIR V. DIKY, KENNETH N. MARSH, RANDOLPH C. WILHOIT. ThermoMLsAn XML-Based Approach for Storage and Exchange of Experimental and Critically Evaluated Thermophysical and Thermochemical Property Data. 2. Uncertainties. *J. Chem. Eng.* Vol. 48, 2003, pp 1344-1359.
- (33)TANGUY F. DOSSIN, MARIE-FRANCOISE REYNIERS, ROB J. BERGER, GUY B. MARIN. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 67, September 2006, pp 136-148.
- (34)AYATO KAWASHIMA, KOH MATSUBARA, KATSUHISA HONDA. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology*, Vol. 100, January 2009, pp 696-700.
- (35)FOGLER, H. SCOTT. *Elementos de Ingeniería de Las Reacciones Químicas*. Prentice Hall, Cuarta Edición, 2008, 1084 h.

- (36) LIU X., PIAO X., WANG Y., ZHU S., H. He. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*, Vol. 87, June 2008, pp 1076-1082.
- (37) George E. Box, J. Stuart Hunter, William G. Hunter. *Estadística para Investigadores, Diseño, innovación y descubrimiento*. Editorial Reverté, Segunda Edición, 2008, 16 h.
- (38) BRAVO, B. J. E.; BOTERO, A. A. J.; BOTERO A. M. El método de Newton-Rhapson – la alternativa del ingeniero para resolver sistemas de ecuaciones no lineales. *Scientia et Técnica*, Vol. 27, 2005, pp 221-224.

## ANEXO A

Mecanismo de la reacción de transesterificación de aceite de palma con CaO [29].



## ANEXO B

### DISEÑO DE EXPERIMENTOS

**Tabla B1.** Descripción de factores y niveles definidos en el diseño experimental.

FACTOR \ NIVEL	-2	-1	0	1	2
RM Metanol/ Aceite	4.9	5.9	6.9	7.9	8.9
% Catalizador	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Temp. Reacción °C		55	60	65	

**Tabla B2.** Valores correspondientes a los niveles definidos en la Tabla B1 para cada variable.

FACTOR \ NIVEL	-2	-1	0	1	2
Metanol (g)	15,3071	17,0831	18,6171	19,9552	21,1328
Aceite (g)	26,3158	24,3914	22,7291	21,2780	20,0014
Catalizador (g)	0,1249	0,1658	0,2067	0,2474	0,2878
Temp. Reacción °C		55	60	65	

**Tabla B3.** Matriz de experimentos en el orden realizado

MATRIZ DE EXPERIMENTOS					
Experimento	No. Aleatorio	Aceite	Metanol	CaO	Temperatura
13*	884	0	0	0	0
12	849	0	0	-1	0
6	835	0	-2	0	0
15	795	0	0	2	0
16	744	0	0	0	-1
17*	635	0	0	0	0
4	616	1	0	0	0
14	585	0	0	1	0
7	568	0	-1	0	0
9	547	0	1	0	0
5	442	2	0	0	0
3*	204	0	0	0	0
18	203	0	0	0	1
8*	171	0	0	0	0
1	131	-2	0	0	0
10	102	0	2	0	0
2	83	-1	0	0	0
11	44	0	0	-2	0

\*Experimentos estándar.

## ANEXO C

Moles de FAME y aceite en el sistema para la reacción estándar.

Tiempo (min)	FAME en el reactor (mol)	Aceite que reaccionó (mol)	Aceite sin reaccionar (mol)
5	0.0113	0.0037	0.0804
10	0.0124	0.0041	0.0763
15	0.0088	0.0029	0.0733
20	0.0118	0.0039	0.0693
25	0.0126	0.0042	0.0651
30	0.0168	0.0056	0.0595
60	0.0177	0.0059	0.0536
120	0.0270	0.0090	0.0446
180	0.0162	0.0054	0.0391
240	0.0326	0.0108	0.0282

## ANEXO D

Determinación de velocidades de reacción iniciales.

