

EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA  
TRANSESTERIFICACIÓN DE LOS ACEITES VEGETALES.

EDUARDO BELTRÁN VELÁSQUEZ  
JULIETTE GAVIRIA NAVARRO

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA  
FACULTAD DE INGENIERÍAS  
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ. D.C.  
2020

EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA  
TRANSESTERIFICACIÓN DE LOS ACEITES VEGETALES.

EDUARDO BELTRÁN VELÁSQUEZ  
JULIETTE GAVIRIA NAVARRO

Proyecto integral de grado para optar por el título de  
INGENIERO QUÍMICO

Director de trabajo de grado  
Felipe Correa Mahecha  
Ingeniero de Químico

Codirector  
Luz Adriana Suárez Suárez  
Ingeniero Ambiental

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA  
FACULTAD DE INGENIERÍAS  
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ. D.C.  
2020

**NOTA DE ACEPTACIÓN**

---

---

---

---

---

---

\_\_\_\_\_  
**Ing. JAIME EDUARDO ARTURO CALVACHE**

\_\_\_\_\_  
**Ing. JUAN ANDRES SANDOVAL HERRERA**

Bogotá D.C., 18 de agosto del 2020.

## **DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD**

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro:

**Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA.**

Consejero Institucional:

**Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA.**

Vicerrectora Académica y de Investigación:

**Dra. MARÍA CLAUDIA APONTE GONZALES**

Vicerrector Administrativo y Financiero:

**Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO**

Secretaria General:

**Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN**

Decano Facultad de Ingenierías:

**Dr. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI.**

Director Programa Ingeniería Química:

**Dr. IVÁN RAMÍREZ MARÍN**

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores, el cuerpo docente y la Universidad ECCI no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento.

Estos corresponden únicamente los autores.

## **DEDICATORIA**

Con este proyecto termina mi etapa de formación, la cual comenzó cuando decidí estudiar ingeniería de petróleos y luego con ingeniería química. Aunque me tomó años conquistar las metas, valió la pena todo el esfuerzo y dedicación, ya que en este tiempo pude conocer a varias personas que de una manera u otra marcaron mi vida, me ayudaron crecer a nivel personal y profesional.

Este logro en primera medida se lo debo a Dios por darme la oportunidad de estudiar y bendecirme con salud. A mi familia por apoyarme en mi decisión de estudiar dos carreras, darme su amor y sus palabras de aliento para nunca rendirme. A mi padre Ricardo, por compartir su alegría y sus consejos los cuales me ayudaron en la toma de mis decisiones. A mi madre Lucrecia, por escuchar y discutir todas mis dudas académicas, tomarse el tiempo para ayudarme a investigar cada pequeño detalle. A mi hermano David por estar a mi lado y ser uno de mis mayores confidentes.

A Leandro por regalarme nuevas experiencias, apoyo y escuchar todas mis quejas e historias. A todos mis compañeros de la universidad por todos los momentos de que compartimos.

A mi compañero Eduardo gracias por la paciencia y positivismo que mantuviste durante todo el desarrollo del proyecto a pesar de todos los inconvenientes que se nos presentaron. Por último, a todos los profesores por el conocimiento que me brindaron para desempeñarme como ingeniera química.

**Juliette Gaviria Navarro**

A lo largo de estos cinco años el camino hacia el título de ingeniero químico fue difícil; sin embargo, hubo personas a mi lado que estuvieron para apoyar cada decisión que tomé para sacar adelante la carrera.

En primera instancia este título se lo dedico a mis padres que me dieron la oportunidad de cumplir uno de mis sueños, a través del constante apoyo y su amor inigualable, además de formarme y educarme como persona. A mi hermana y su familia por su buen ejemplo a seguir, sus consejos y su preocupación por mi formación. A mí 'abue' por su sabiduría y por su fortaleza.

A la mujer que me acompañó cada día desde el inicio de este proceso que con su amor, compañía y paciencia hicieron que madurara tanto emocional como profesionalmente. A mi gran amigo Talero por su sincera amistad. A mis 'hermanas', Laura y Sofi, por sus palabras de aliento, por sus buenos deseos, por las alegrías y tristezas compartidas.

A mis amigos, a los 'químicos', personas increíbles que conocí a lo largo de estos años e hicieron que cada obstáculo en el camino no fuera impedimento para llegar a la meta, gracias por darme la oportunidad de aprender y crecer junto a ustedes.

A mi compañera Juliette por su paciencia, por su motivación para la culminación de este proyecto. Y por último, pero no menos importante, a cada docente que me educó y compartió sus conocimientos para dar la oportunidad de formar una nueva generación de ingenieros.

**Eduardo Beltrán Velásquez**

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de este proyecto expresan sus agradecimientos a:

A la **Universidad ECCI** por brindarnos la oportunidad de realizar nuestro proyecto de grado.

**Ing. Felipe Correa Mahecha**, por ofrecer sus conocimientos, resolver nuestras inquietudes y dar nos un acercamiento a la industria.

**Ing. Luz Adriana Suárez Suárez** por su colaboración y gestión a la hora requerir la información necesaria para la elaboración de este proyecto.

**Ing. Manuel Alejandro Mayorga Betancourt** por disponer del tiempo y la paciencia para guiarnos en el entendimiento del proceso de tratamiento convencional.

**Ing. Harvey Milquez** por su seguimiento en el desarrollo del trabajo de grado.

A la **Fundación Universidad de América** y todos sus docentes por abrirnos sus puertas y suministrarnos los conocimientos para la terminación de este proyecto y nuestro desarrollo profesional.

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	23
OBJETIVOS	25
1. GENERALIDADES	26
1.1. BIODIÉSEL	27
1.2. PANORAMA INTERNACIONAL Y NACIONAL DEL BIODIÉSEL	29
1.2.1. Panorama internacional	29
1.2.2. Panorama nacional	34
1.3. ESTERIFICACIÓN	37
1.4. TRANSESTERIFICACIÓN	37
1.5. PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL	39
1.6. EFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESO	40
1.6.1. Pureza de los reactivos y humedad	40
1.6.2. Naturaleza del alcohol y relación molar alcohol/aceite	41
1.6.3. Catalizador	43
1.6.3.1. Catalizadores homogéneos	44
1.6.3.2. Catalizadores heterogéneos	44
1.6.3.3. Catalizadores enzimáticos	45
1.6.4. Intensidad de agitación	45
1.6.5. Temperatura y tiempo de reacción	45
1.7. MODELO CINÉTICO	46
1.7.1. Parámetros cinéticos	47
1.7.2. Órdenes de reacción	47
1.7.3. Ecuación de Arrhenius	47
2. DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES DEL FAME CON LA COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES VEGETALES	49
2.1. ACEITES VEGETALES PARA LA PRODUCCIÓN DE FAME	49
2.1.1. Caracterización del aceite vegetal	49
2.1.2. Aceite de soya	53
2.1.3. Aceite de jatropha	54

2.1.4.	Aceite de palma y aceite de palmiste	54
2.1.5.	Aceite de coco	55
2.1.6.	Aceite de maíz	55
2.1.7.	Aceite de babassu	55
2.2.	RELACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL FAME CON LA COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS	57
2.2.1.	Densidad	57
2.2.2.	Número de cetano	58
2.2.3.	Viscosidad cinemática	60
2.2.4.	Punto de inflamación	61
2.2.5.	Propiedades de flujo frío	63
2.2.6.	Poder calorífico	64
2.2.7.	Estabilidad oxidativa	66
2.2.8.	Normas de estandarización del biodiésel	66
3.	MODELOS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	67
3.1.	MÉTODOS DE SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN	68
3.1.1.	Cromatografía de Gases (CG)	68
3.1.2.	Cromatografía Líquida de Alta Eficacia o HPLC	69
3.1.3.	Cromatografía de Impregnación de Gel	69
3.1.4.	Espectrofotometría de infrarrojo cercano (NIR) y resonancia magnética nuclear ( <sup>1</sup> H NMR)	70
3.2.	MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN CON CATÁLISIS HOMOGÉNEA	70
3.2.1.	Reacción de una sola etapa	72
3.2.2.	Reacción de tres etapas reversible	73
3.2.3.	Modelos cinéticos de acuerdo con la composición de ácidos grasos	75
3.3.	MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN CON CATÁLISIS HETEROGÉNEA	77
3.4.	MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN EN CONDICIONES SUPERCRÍTICA	80
3.5.	MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN CON CATÁLISIS ENZIMÁTICA	83

3.6.	APLICACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS EN PROCESOS CONTINUOS	86
4.	HERRAMIENTAS DE RESOLUCIÓN DE LOS MODELO CINÉTICOS DE TRANSESTERIFICACIÓN	88
4.1.	APLICACIÓN EN MATLAB®	88
4.1.1.	Pestaña de reacción general	88
4.1.2.	Pestaña de reacción por etapas	89
4.1.3.	Pestaña de Ecuación de Arrhenius	89
4.2.	MÉTODO DE ANALISIS DE DATOS	91
4.2.1.	Método diferencial	91
4.2.2.	Método integral	92
4.3.	ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	93
4.3.1.	Optimización	95
4.3.2.	Función objetivo	96
4.3.3.	Método de Runge Kutta	97
4.3.4.	Herramientas de optimización	100
4.3.4.1.	Función <i>fmincon</i>	100
4.3.4.2.	Función <i>fminsearch</i>	102
4.3.5.	Validación de datos	104
4.3.6.	Caso 1 - Reacción general	104
4.3.7.	Caso 2 - Reacción por etapas	106
4.4.	ESTIMACIÓN DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	108
5.	CONCLUSIONES	88
6.	RECOMENDACIONES	112
	BIBLIOGRAFÍA	113
	ANEXOS	129

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas biodiésel vs diésel	28
Tabla 2. Consumo energético mundial en millones de toneladas equivalente de petróleo.	30
Tabla 3. Efecto de la relación alcohol/aceite en la producción de biodiésel.	41
Tabla 4. Clasificación de los ácidos grasos	52
Tabla 5. Comparación de aceites vegetales y propiedades del biodiésel.	56
Tabla 6. Especificaciones del biodiésel.	66
Tabla 7. Modelos cinéticos según Chaudhary	73
Tabla 8. Condiciones de operación para reacción por un paso	73
Tabla 9. Datos operacionales para reacción de tres pasos	75
Tabla 10. Constantes de velocidad para cada paso de la transesterificación	76
Tabla 11. Comparación de conversión a partir de distintos aceites	76
Tabla 12. Mecanismos de reacción y reacciones elementales para modelar la cinética de la transesterificación heterogénea	78
Tabla 13. Datos experimentales para transesterificación heterogénea	80
Tabla 14. Datos experimentales para transesterificación a condiciones supercrítica	83
Tabla 15. Valores de k y Ea. Darnoko	87
Tabla 16. Expresiones matemáticas para densidad constante y variable en método de aproximación a la derivada.	91
Tabla 17. Expresiones matemáticas para densidad constante y variable en método integral aplicadas en órdenes de reacción	93
Tabla 18. Metodologías de estimación de parámetros cinéticos de la transesterificación.	94
Tabla 19. Datos experimentales de Issariyakul y Dalai.	105
Tabla 20. Parámetros cinéticos de la reacción general	105
Tabla 21. Parámetros cinéticos de la reacción por etapas con SSE	106
Tabla 22. Parámetros cinéticos de la reacción por etapas con WSSE	107
Tabla 23. Constantes de velocidad obtenidos por Issariyakul y Dalai.	109
Tabla 24. Resultados de linealización Ecuación de Arrhenius	110

## LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Producción global de biocombustibles	30
Gráfica 2. Producción y uso de biocombustibles a nivel mundial	31
Gráfica 3. Desarrollo de FAME y HVO	32
Gráfica 4. Desarrollo de FAME y HVO (millones de litros)	33
Gráfica 5. Productores y cosechadores de fruto de palma	36
Gráfica 6. Contenido de agua de materias primas para la producción del biodiésel	51
Gráfica 7. Composición de materias primas para la producción del biodiésel	53
Gráfica 8. Densidad del biodiésel vs propiedades de los aceites	58
Gráfica 9. Número de cetano vs propiedades de los aceites	59
Gráfica 10. Viscosidad del biodiésel vs propiedades de los aceites	60
Gráfica 11. Punto de inflamación del biodiésel vs propiedades de los aceites	62
Gráfica 12. Propiedades de flujo frío de los biodiésel vs propiedades de los aceites	64
Gráfica 13. Poder calorífico de los biodiésel vs propiedades de los aceites	65
Gráfica 14. Comparación de datos experimentales y datos calculados- Reacción general	105
Gráfica 15. Comparación de datos experimentales y datos calculados- Reacción por etapas con SSE	107
Gráfica 16. Comparación de datos experimentales y datos calculados- Reacción por etapas con WSSE	108
Gráfica 17. Linealización de la Ecuación de Arrhenius	110

## LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Velocidad de la reacción para un componente $i$	46
Ecuación 2. Velocidad de reacción en términos de concentración	47
Ecuación 3. Ecuación de Arrhenius	48
Ecuación 4. Relación índice de yodo con el promedio de insaturaciones	51
Ecuación 5. Relación de la gravedad específica con el promedio de insaturaciones	58
Ecuación 6. Relación del número de cetano con el promedio de insaturaciones	59
Ecuación 7. Relación de la viscosidad con el promedio de insaturaciones	61
Ecuación 8. Relación de la viscosidad con la densidad del biodiésel	61
Ecuación 9. Relación de la viscosidad con el punto de inflamación del biodiésel.	62
Ecuación 10. Relación de la viscosidad con el poder calorífico alto del biodiésel	62
Ecuación 11. Relación del punto de nube con el promedio de insaturaciones	64
Ecuación 12. Relación el poder calorífico alto con la viscosidad cinemática del biodiesel.	65
Ecuación 13. Reacción de transesterificación global	67
Ecuación 14. Reacción por etapas de transesterificación	67
Ecuación 15. Reacción de esterificación de ácidos grasos libres	67
Ecuación 16. Reacción de saponificación	68
Ecuación 17. Velocidad de la reacción global de transesterificación de orden elemental	72
Ecuación 18. Modelo de cinético reversible por etapas. Sistema de seis ecuaciones diferenciales	74
Ecuación 19. Velocidad de reacción a condiciones supercríticas según Diasakou et al.	82
Ecuación 20. Mecanismo de reacción a condiciones supercríticas según Carvalho	83
Ecuación 21. Densidad variable	92
Ecuación 22. Densidad constante	93
Ecuación 23. Modelo cinético de la transesterificación general	94
Ecuación 24. Relación estequiométrica y velocidad de reacción.	95
Ecuación 25. Modelo cinético de la transesterificación por etapas	95
Ecuación 26. Formulación general de los problemas de optimización	96
Ecuación 27. Suma de los errores al cuadrado.	96
Ecuación 28. Suma de los errores al de cuadrados ponderados.	97
Ecuación 29. Varianza y la media de los experimentos.	97
Ecuación 30. Método Runge-Kutta	97
Ecuación 31. Conjunto de ecuaciones método Runge-Kutta	98
Ecuación 32. Error para Runge-Kutta quinto orden	98
Ecuación 33. Error para Runge-Kutta cuarto orden	99
Ecuación 34. Conjunto de coeficientes $k$	99
Ecuación 35. Especificaciones de $fmincon$	100

Ecuación 36. Código de fmincon	101
Ecuación 37. Ecuaciones KKT	102
Ecuación 38. Código de fminsearch	102
Ecuación 39. Ecuación coeficiente de determinación ( $R^2$ )	104
Ecuación 40. Linealización de ecuación de Arrhenius.	108
Ecuación 41. Definición de P para el comando Polyfit	109
Ecuación 42. Definición de P, S para el comando Polyfit	109
Ecuación 43. Definición de P,S, MU para el comando Polyfit	110

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Zonas de palmeras de Colombia	35
Figura 2. Reacción de Esterificación	37
Figura 3. Reacción global de transesterificación	38
Figura 4. Reacción de transesterificación por pasos.	38
Figura 5. Proceso de producción del biodiésel	39
Figura 6. Mecanismo de transesterificación ácida	71
Figura 7. Mecanismo de transesterificación alcalina	71
Figura 8. Diagrama esquemático de los mecanismos de la transesterificación enzimática para TG	84
Figura 9. Pestaña de reacción general. App en MATLAB®	89
Figura 10. Pestaña de reacción general. App MATLAB®	90
Figura 11. Pestaña Ecuación de Arrhenius. App MATLAB®	90
Figura 12. Código de Runge-Kutta	100
Figura 13. Algoritmo Nelder-Mead	103

## ANEXOS

	pág.
<b>ANEXO A.</b> MODELOS CINÉTICOS DE ACUERDO CON LA COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS DEL AUTOR CHHABRA ET AL.	130
<b>ANEXO B.</b> VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CATALIZADA CON LIPASA INMOVILIZADA	132
<b>ANEXO C.</b> APLICACIÓN DE MATLAB® MODELOS CINÉTICOS DE LAS TRANSESTERIFICACIÓN	136
<b>ANEXO D.</b> ALGORITMO DE ERROR RUNGE-KUTTA-FELHBERG	137
<b>ANEXO E.</b> ALGORITMO DEL CONJUNTO ACTIVO O ACTIVE SET	138
<b>ANEXO F.</b> EJEMPLO DE FMINCON Y FMINSEARCH	142
<b>ANEXO G.</b> ALGORITMO DE SIMPLEX NELDER- MEAD	144
<b>ANEXO H.</b> CÓDIGO MATLAB PERTENECIENTE AL COMANDO POLYFIT	146

## GLOSARIO

**ACEITE VEGETAL:** es un compuesto orgánico obtenido a partir de plantas oleaginosas que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente<sup>1</sup>.

**ÁCIDOS GRASOS:** son ácidos monocarboxílicos de cadena larga que oscilan entre 4 y 24 átomos de carbono<sup>2</sup>.

**ÁCIDOS GRASO LIBRES:** son biomoléculas de naturaleza lipídica formada por una larga cadena hidrocarbonada lineal no esterificada, en un extremo hay un grupo carboxilo<sup>3</sup>.

**BIODIÉSEL:** mezclas de mono-alkil ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales y grasas animales<sup>4</sup>.

**CATALIZADOR:** es una sustancia que disminuye la energía de activación y aumenta la velocidad de reacción sin alterar el estado de equilibrio. Éste es reutilizable hasta que caduca por alteración en sus propiedades<sup>5</sup>.

**CONDICIONES SUPERCRÍTICAS:** son condiciones de operación empleadas en distintos procesos, manteniendo la temperatura y presión por encima del punto crítico de la sustancia<sup>6</sup>.

**DIGLICÉRIDO:** conocidos como diacilgliceroles, los cuales están formados por una molécula de glicerol unidos con dos ácidos grasos<sup>7</sup>.

**ÉSTERIFICACIÓN:** proceso por el cual se sintetiza un éster<sup>8</sup>.

---

<sup>1</sup> DURÁN, S, et al. Aceites vegetales de uso frecuente en Sudamérica: características y propiedades. [En línea]. 2015, 32(1). 11-19. [Consultado 17, Julio, 2020]. ISSN 0212-1611. Disponible en: <http://www.aulamedica.es/nh/pdf/8874.pdf>

<sup>2</sup> GONZÁLEZ, J, et al. Curso de biomoléculas. Ácidos grasos y sus derivados. [Sitio web]. Universidad del País Vasco. [Consultado 17, Julio, 2020]. Disponible en: <https://url2.ci/PLCHG>

<sup>3</sup> Ibid.

<sup>4</sup> TEJADA, C, et al. Obtención de biodiesel a partir de diferentes de grasa residual de origen animal. [En línea]. 2013, 35. 10-25. [Consultado 17, Julio, 2020]. ISSN 1909-2474 Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/luaz/n36/n36a02.pdf>

<sup>5</sup> Ibid.

<sup>6</sup> POSADA, A, et al. Producción de Biodiésel utilizando tecnología de fluidos supercríticos. [En línea]. [Consultado 18, Julio, 2020]. Disponible en: [http://bdigital.unal.edu.co/6854/7/9789584452610\\_Parte3.pdf](http://bdigital.unal.edu.co/6854/7/9789584452610_Parte3.pdf)

<sup>7</sup> GONZÁLEZ, J, et al. Op. cit.

<sup>8</sup> TEJADA, C. Op. cit., p. 13

**MONOGLICÉRIDO:** conocidos como diacilgliceroles, los cuales están formados por una molécula de glicerol unidos covalentemente a una cadena de ácidos grasos mediante un enlace éster<sup>9</sup>.

**ORDEN DE LA REACCIÓN:** es el exponencial de su término de concentración en la ley de velocidad<sup>10</sup>.

**TRANSESTERIFICACIÓN:** reacción entre una molécula de triglicérido y tres moles de alcohol en presencia de un catalizador, por el cual se forma tres moles de éster y una mol de glicerol<sup>11</sup>.

**TRIGLICÉRIDO:** conocidos como triacilgliceroles, los cuales están unidos covalentemente a una cadena de ácidos grasos mediante un enlace éster<sup>12</sup>.

**VELOCIDAD DE REACCIÓN:** es la rapidez con la que se transforma una sustancia química, generando una reacción por unidad de tiempo y volumen<sup>13</sup>.

---

<sup>9</sup> GONZÁLEZ, J, et al. Op. cit.

<sup>10</sup> UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. Velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. [Sitio web]. Facultad de farmacia. [Consultado 17, Julio, 2020]. Disponible en: [http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QG/Tema\\_11.pdf](http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QG/Tema_11.pdf)

<sup>11</sup> TEJADA, C. Op. cit., p. 13

<sup>12</sup> GONZÁLEZ, J, et al. Op. cit.

<sup>13</sup> UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. Op. cit.

## ABREVIATURAS

**A:** alcohol  
**ASTM:** American Society for Testing  
**Btu/gal:** poder calorífico. Sistema inglés  
**C°:** grados Celsius. Unidad de temperatura  
**cSt:** centiStokes viscosidad cinemática  
**DG:** diglicérido  
**E:** éster  
**FAEE:** fatty acid ethyl éster o etiléster de ácido grasos  
**FAME:** Fatty Acid Methyl Éster o metiléster de ácido grasos  
**GL:** glicerina  
**kg/m<sup>3</sup>:** densidad. Sistema internacional  
**lb/gal:** densidad. Sistema inglés  
**ME:** metiléster  
**MG:** monoglicérido  
**MJ/kg:** poder calorífico. Sistema internacional  
**MPa:** presión  
**Mtoe:** millones de toneladas equivalentes de petróleo  
**NTC:** norma técnica Colombiana  
**PJ:** petajoule. Unidad de energía  
**PM:** material particulado  
**REN:** Renewable Network Energy  
**SSE:** suma del error al cuadrado  
**TG:** triglicérido  
**UE:** Unión Europea  
**WSSE:** suma del error al cuadrado ponderado  
**R<sup>2</sup>:** coeficiente de determinación o correlación  
**%:** porcentaje

## RESUMEN

En este trabajo se estudia la reacción de transesterificación, la cual se da a partir de un aceite vegetal y un alcohol de cadena corta en presencia de un catalizador para la obtención de biodiésel, por medio del análisis de diferentes modelos cinéticos que permiten hallar parámetros útiles para ver cómo se comporta una serie de reacciones a determinadas condiciones operacionales. Se realizó una revisión de la literatura que permitió correlacionar las propiedades fisicoquímicas de siete aceites vegetales (maíz, coco, soya, palma, palmiste, babassu y jatropha), con las características que poseen los ésteres metílicos de ácidos grasos, y así determinar los modelos cinéticos empleados con diferentes tipos de catálisis, condiciones y tipos de procesos. Haciendo uso de datos experimentales, tomados de la Issariyakul y Dalai, se desarrolló un aplicativo en MATLAB® empleando las funciones *fminsearch* y *fmincon* con el objetivo de optimizar y hallar las respectivas energías de activación, constantes de velocidad y órdenes de reacción.

**Palabras claves:** Biodiésel, transesterificación, aceite, modelo cinético, MATLAB®.

## ABSTRACT

In this work the transesterification reaction is studied, which occurs from a vegetable oil and a short-chain alcohol in presence of a catalyst to obtain biodiesel, through the analysis of different kinetic models that allow to find useful parameters to see how is the behavior of a set of reactions under certain operating conditions. A literature's review was made which allowed to correlate the physicochemical properties of seven vegetable oils (corn, coconut, soybean, palm, palm kernel, babassu and jatropa), with fatty acid methyl esters characteristics, and therefore determining the kinetic models used with different types of catalysis, conditions and sorts of processes. Making use of experimental data, taken by Issariyakul and Dalai, an application was developed in MATLAB® using the fminsearch and fmincon functions to optimize and find the respective activation energies, rate constants and reaction orders.

**Palabras claves:** Biodiésel, transesterificación, vegetable oil, kinetic model, MATLAB®.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial y tecnológico ha mejorado la calidad de vida de la humanidad y a su vez ha ampliado el conocimiento en diferentes campos de acción de la industria. Sin embargo, esto ha tenido efectos negativos como la contaminación global, la desertificación y el uso del agua.

En la historia moderna, los avances tecnológicos se han enfocado en el uso de los combustibles fósiles para el funcionamiento de maquinarias y vehículos motorizados. Estos combustibles provenientes del petróleo y carbón, actualmente son la mayor fuente de energía mundial, siendo considerados como los mayores responsables de las emisiones de gas invernadero en el mundo, y por ende, son los causantes del cambio climático.

Los biocombustibles surgen como una alternativa para reemplazar los combustibles fósiles, cuyo objetivo es desarrollar tecnologías más sostenibles que reduzcan las emisiones de CO<sub>2</sub> y a su vez sean capaces de suplir la cuota energética. Con el fin de fortalecer el uso de estas tecnologías, algunos países han firmado acuerdos, como el de París en el 2015, en el cual pactaron mantener el aumento de la temperatura global por debajo de 2 °C y las emisiones CO<sub>2</sub> por debajo 450 ppm<sup>14</sup>; por ello, los gobiernos han apostado al desarrollo e implementación de biocombustibles de origen vegetal, que les permitan cumplir con estas premisas. El biodiésel se considera una de las mejores alternativas para suplir la demanda energética<sup>15</sup>.

Los biocombustibles son empleados como una fuente de energía para la industria automotriz, pero también pueden ser aplicados en la industria aeronáutica, donde se pronostica que para el año 2030, el consumo de biocombustibles será alrededor de 47 Mtoe (Millones de toneladas equivalente de petróleo), según la IEA<sup>16</sup>. Además, se espera que el transporte y tráfico aéreo se incremente para el año 2050, con una circulación aproximadamente de 16 000 millones de pasajeros, según la IATA<sup>17</sup>.

El biodiésel es un combustible renovable, el cual se obtiene a partir de varios procesos, el más usado es la transesterificación que se basa en la reacción entre

---

<sup>14</sup> US Department of Commerce, NOAA. ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network. [Consultado 6, Octubre, 2019]. Disponible en: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>

<sup>15</sup> BASHA, S. A et al., A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. Renewable and Sustainable Energy. [En línea]. 2009. 1628-1634. [Consultado 20, Junio, 2020] Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.09.031>

<sup>16</sup> IEA. Transport Biofuels. [En línea]. 2020. [Consultado 19, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/transport-biofuels>

<sup>17</sup> IATA. Working together on fuel- biofuels are an industry priority. [En línea]. 2011. [Consultado 19, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.iata.org/en/pressroom/pr/2011-11-15-01>

un alcohol de cadena corta (metanol o etanol) y una grasa vegetal o animal con un catalizador homogéneo (ácido o alcalino), heterogéneo (ácido, alcalino o enzimático)<sup>18</sup>. El biodiésel reduce las emisiones de partículas sólidas menores a 10 micrones (PM10), el monóxido de carbono (CO) en 48% y óxidos de azufre (SOx) en aproximadamente 8%<sup>19</sup>.

Las materias primas utilizadas para la obtención de biodiésel provienen de aceites comestibles (maíz, canola, coco, palma, colza, soya, girasol, etc.), aceites no comestibles (jatropha, algodón, jojoba, karanja, kapok, mahua, etc.) y aceites residuales<sup>20</sup>, es decir, materia prima de primera generación. A pesar de la gran diversidad de materia prima disponible, siempre se tienen efectos adversos y en este caso se basan en el uso excesivo de recursos hídricos para la plantación de cultivos, uso de plaguicidas, agroquímicos<sup>21</sup> y el alza de los alimentos usados como materia prima en el mercado mundial<sup>22</sup>.

Dentro del proceso a emplear, es necesario analizar los fenómenos fisicoquímicos y los efectos cinéticos para poder entender a fondo cómo se lleva a cabo la reacción en cada etapa, empleando reactivos anhidros que eviten la formación de jabones.

En este trabajo se realiza una comparación de las características fisicoquímicas de los aceites vegetales de palma, soya, jatropha, babassu, maíz, palmiste y coco, y su incidencia con las propiedades del biodiésel. Además, se describen los métodos de seguimiento de la reacción de transesterificación y los modelos cinéticos encontrados con base a referentes bibliográficos. Por último, se desarrolló un aplicativo en MATLAB® R2019b (la licencia institucional de la Universidad ECCI) para modelar la cinética de la reacción de transesterificación para los mecanismos de la reacción general y reacción por etapas de orden elemental.

---

<sup>18</sup> ATADASHI, I. M. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. [En línea]. 2013, 19(1). 14-26. [Consultado 2, Junio, 2020]. e-ISSN1226086X. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.009>

<sup>19</sup> LLANES, E et al., Producción e Impacto del Biodiesel: Una revisión. *INNOVA research journal*. [En línea]. 2017. 2 (7). 59-76 [Consultado 2, Junio, 2020]. ISSN 2477-9024. Disponible en: <https://revistas.uide.edu.ec/index.php/innova/article/view/229/333>

<sup>20</sup> SELVARAJ, R et al., A comprehensive review of biodiesel production methods from various feedstocks. *Biofuels*. [En línea]. 2016. 1-10 [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17597269.2016.1204584>

<sup>21</sup> HILBERT, J. et al., The emerging liquid biofuel market in Argentina: implications for domestic demand and international trade. *Energy Policy*. [En línea]. 2008. 36(4). 1479-1490. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301421507005782>

<sup>22</sup> SERNA, F. et al., Impacto social y económico en el uso de biocombustibles. *Journal of technology and management & innovation*. [En línea]. 2011. 6(1) 100-114. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://scielo.conicyt.cl/pdf/jotmi/v6n1/art09.pdf>

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar los parámetros cinéticos de la transesterificación del aceite vegetal.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal con las características del FAME.
- Identificar los modelos cinéticos de la transesterificación del aceite vegetal.
- Generar un aplicativo de resolución de modelos cinéticos de transesterificación.

## 1.GENERALIDADES

Un biocombustible es aquel obtenido a partir de biomasa de origen animal o vegetal, la cual es generada por procesos fotosintéticos<sup>23</sup>. Estos biocombustibles se clasifican por el tipo de materia prima utilizada durante el proceso de producción, como: primera, segunda, tercera y cuarta generación.

Los biocombustibles de primera generación normalmente se obtienen de cultivos comestibles como soya, palma, girasol, maíz, coco, etc. Una de sus ventajas es la disponibilidad de cultivos y su conversión simple; su principal inconveniente es la limitación del suministro alimenticio lo cual conduce a un aumento de los precios de los alimentos<sup>24</sup>. Estos combustibles son sometidos a procesos tecnológicos como la esterificación y transesterificación de aceites, y la fermentación de azúcares; estos procesos son aplicados a biocombustibles como biodiésel, bioetanol y biobutanol<sup>25</sup>.

Los biocombustibles de segunda generación son producidos de cultivos no comestibles como jatropha, semilla de caucho, babassu, jojoba, algodón de seda, entre otros. Estos aceites se consideran sostenibles, ya que tienen un bajo costo de producción y no compiten con el suministro de alimentos. El problema de estos cultivos es el bajo rendimiento y la necesidad de áreas de cultivo lo cual influye en la economía de la región; por ende, para la producción de biodiésel de segunda generación se debe prestar atención a la viabilidad económica y accesibilidad de la materia prima<sup>26</sup>. Estos biocombustibles pasan por un pretratamiento físico, químico y biológico para tratar la materia prima, además, de una fermentación y un proceso petroquímico para su producción; éstos son aplicados a biocombustibles como el bioetanol, biobutanol y biodiésel<sup>27</sup>.

Los biocombustibles de tercera generación se producen a partir de aceites residuales, grasa animales o microalgas. Estos biocombustibles generan mayores tasas de crecimiento y producción, tienen una menor influencia en el suministro de alimentos, ya que no requieren de tierras agrícolas. La principal desventaja es que necesitan una mayor inversión puesto que la producción a gran escala y la extracción de aceites son de mayor complejidad<sup>28</sup>.

---

<sup>23</sup> DEMIRBAS, M. et al., Biowastes to biofuels. Energy conversion and management. [En línea]. 2011, 52(4). 1815-1828. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890410005157>

<sup>24</sup> SAKTHIVEL R. et al., Review on the properties, performance, and emission aspects of the third generation biodiesels. Renewable and sustainable Energy Reviews. [En línea]. 2017, 82. 1-23. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en : <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.037>

<sup>25</sup> LOMBANA, Jahir. et al., Análisis del sector biodiésel en Colombia y su cadena de suministro. [En línea]. Barranquilla. Universidad del norte. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/descarga/libro/579409.pdf>

<sup>26</sup> SAKTHIVEL R, Op. cit., p. 3

<sup>27</sup> LOMBANA, J, Op. cit., p. 3

<sup>28</sup> SAKTHIVEL R, Op. cit., p. 3

Existe una cuarta generación dentro de la clasificación, la cual se basa en modificar genéticamente las bacterias que usan CO<sub>2</sub> para producir los biocombustibles, los procesos que se manejan son similares a los empleados en tercera generación, pero también se lleva a cabo la ingeniería metabólica<sup>29</sup>.

Los biocombustibles además de clasificarse por el tipo de materia prima, también se clasifican según el estado de la materia en el que se encuentre, los más usados son los líquidos, los cuales se dividen en bioalcoholes, biocrudo y biodiésel<sup>30</sup>, este último, es el foco de estudio de este trabajo.

## 1.1.BIODIÉSEL

El biodiésel es un combustible alternativo con aplicación en motores diésel, obtenido por reacción de un triglicérido con un alcohol; para la producción de biodiésel (BD) es necesario llevar a cabo un proceso de transesterificación haciendo uso de etanol o metanol para formar etilésteres o metilésteres respectivamente<sup>31</sup>. Para obtener los ésteres se necesitan tres etapas, donde reacciona un mol de triglicéridos (TG) con tres moles de alcohol, estos se convierten en diglicéridos (DG), monoglicéridos y (MG) glicerina (GL), en cada reacción un mol de éster es liberado<sup>32</sup>.

Dentro del proceso de transesterificación, la elección del alcohol entre metanol (CH<sub>3</sub>OH) o etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) es fundamental para obtener una clase específica de ésteres; en el primero se obtiene metil éster de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés) y por el otro lado, se genera etil éster de ácidos grasos (FAEE, por sus siglas en inglés). Estos alcoholes poseen propiedades diferentes y presentan ventajas y desventajas el uno sobre el otro. Por ejemplo, el metanol es más tóxico y menos renovable, no obstante, es más económico y más reactivo que el etanol<sup>33</sup>.

Otra definición atribuida al biodiésel, según la norma ASTM D-6751 (American Society for Testing and Materials por sus siglas en inglés) son “ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales denominados como B100”, donde el grupo alquilo que lo compone

---

<sup>29</sup> Ibid., p. 4

<sup>30</sup> DEMIRBAS, Op. cit., p. 1820

<sup>31</sup> GARCÍA, S. A. et al., Cinética de la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel a partir del aceite de *Jatropha curcas L.*, en la provincia de Manabí Ecuador. Tecnología química. [En línea]. 2018, 38(2). 324-347. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/BF02541649>

<sup>32</sup> FREEDMAN, B. et al., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. Agricultural research service U.S. [En línea]. 1984, 61(10). 1638-1643. [Consultado 21, junio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02541649>

<sup>33</sup> LECLERCQ, E. et al., Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*. [En línea]. 2001, 78(11). 1161–1165. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-001-0406-9>

es metilo o etilo, gracias a esto, se genera un balance en el ciclo de carbono evitando la generación de CO<sub>2</sub> en el ambiente<sup>34</sup>.

El biodiésel se puede mezclar con diésel, estas mezclas se denominan con la letra Bxx, donde xx representa el porcentaje en volumen de biocombustible en la mezcla. Según el Ministerio de Agricultura, bajo la resolución 40730, en gran parte de Colombia se implementó el uso del B10 (10% Biocombustible, 90% Diésel); sin embargo, a nivel mundial, se puede llegar a usar relaciones de B2 y B5 como aditivo lubricante, B20 y B30 como mezclas<sup>35</sup>.

El B100 se considera un buen solvente, se congela a una temperatura más alta que el diésel y por tal motivo, presenta una desventaja sobre éste, en la Tabla 1 se muestra una comparación de propiedades fisicoquímicas entre el biodiésel y el diésel, reglamentado por la ASTM D6751 y ASTM D975, respectivamente; estas propiedades presentan tanto ventajas como desventajas por parte de ambos combustibles<sup>36</sup>.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas biodiésel vs diésel

Propiedad	Unidades	Diésel	Biodiésel
<b>Normatividad</b>	–	ASTM D975	ASTM D6751
<b>Poder Calorífico</b>	Btu/gal	-138.49 – -129.49	-127.96 – -119.550
<b>Viscosidad Cinemática</b>	cSt (a 40°C)	1.3 – 4.1	4.0 – 6.0
<b>Gravedad Específica</b>	15.5°C	0.85	0.88
<b>Densidad</b>	lb/gal	7.1	7.3
<b>Carbono</b>	% masa	87	7
<b>Hidrógeno</b>	% masa	13	12
<b>Oxígeno</b>	% masa	0	11
<b>Azúfre</b>	ppm	15 ppm máx	(0 – 15 ppm)
<b>Punto de ebullición</b>	°C	180 – 340	315 – 350
<b>Punto de inflamación</b>	°C	60 – 80	100 – 170
<b>Punto de Nube</b>	°C	-35 – -5	-3 – -15
<b>Punto de Fluidez</b>	°C	-35 – -15	-5 – -10
<b>Número de Cetano</b>	–	40 – 55	47 – 65

Fuente: Alleman, T. et al., Biodiesel handling and use guide. [En línea]. Quinta edición. (2016). Estados Unidos. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.osti.gov/biblio/1332064-biodiesel-handling-use-guide-fifth-edition>

<sup>34</sup> PISARELLO, M. Producción de biodiesel: equilibrio fisicoquímico y cinética de esterificación y transesterificación con diferentes catalizadores y alcoholes. [En línea]. Doctor en ingeniería química. Universidad Nacional de Litoral. Argentina: 2010. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11185/291>

<sup>35</sup> CASTELLAR G. et al., Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. Prospect. [En línea]. 2014, 12(2), 90-104. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/prosp/v12n2/v12n2a10.pdf>

<sup>36</sup> Alleman, T. et al., Biodiesel handling and use guide. [En línea]. Quinta edición. (2016). Estados Unidos. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.osti.gov/biblio/1332064-biodiesel-handling-use-guide-fifth-edition>

El poder calorífico del biodiésel es menor al del diésel, esto genera que haya un mayor consumo de combustible, por otro lado, cabe mencionar que el punto de fluidez es mayor, lo que ocasiona problemas de circulación en lugares fríos; sin embargo, el biodiésel tiene mejores características de combustión al poseer un porcentaje mayor de oxígeno, además se caracteriza por reducir en un 78% las emisiones de CO<sub>2</sub>, ser renovable, no tóxico, no inflamable, debido a un punto de inflamación superior al del diésel, y de reducir el tiempo de ignición gracias a un número mayor de cetano<sup>37</sup>.

Los biocombustibles surgen de la necesidad de reducir emisiones contaminantes generadas por el combustible diésel, tales como material particulado (PM), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos<sup>38</sup>, para un B20 (20% biocombustible, 80% diésel) se alcanza reducciones de 10.1% PM, 21.1% de hidrocarburos (HC) y 11% de CO mientras que cuando se hace uso de B100, las reducciones pueden ser hasta de un 41% PM, 31% de HC y 32.2% de CO<sup>39</sup>.

## 1.2.PANORAMA INTERNACIONAL Y NACIONAL DEL BIODIÉSEL

Actualmente los gobiernos buscan dejar de lado la dependencia por el combustible fósil, debido a que se podría enfrentar a una posible crisis energética por la proliferación poblacional, crecimiento de la demanda y por las limitadas reservas mundiales de petróleo.

A largo plazo, el petróleo se convertirá en una opción menos rentable debido a los constantes cambios de precio en el mercado. Además, genera altas emisiones de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y PM10 durante su combustión, las cuales han deteriorado el ambiente. Por tales motivos, el uso de biocombustibles al poseer menos impactos que el combustible fósil, ha tenido relevancia en los últimos años, lo cual se visualiza con el aumento en la tasa de consumo del 14.5% en el 2018 con respecto al 2017<sup>40</sup>.

**1.2.1.Panorama internacional.** Al comparar el crecimiento promedio entre los años 2007 y 2017, el petróleo ha tenido un crecimiento del 1% promedio casi lineal a lo largo de una década, en comparación con el gran aumento en el consumo de energía renovable que ha sido de un 16.4%. Sin embargo, el consumo energético sigue siendo mayoritariamente de fuentes fósiles (carbón, petróleo y gas natural). En la Tabla 2 se muestra el consumo energético mundial.

---

<sup>37</sup> ALONSO CASTRO, Elena. Biodiésel de ésteres etílicos de ácidos grasos: correlación composición-propiedades. [En línea]. Ingeniero superior de minas. Universidad politécnica de Madrid. 2014. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: [http://oa.upm.es/23459/2/PFC\\_Elena\\_Alonso\\_Castro\\_3.pdf](http://oa.upm.es/23459/2/PFC_Elena_Alonso_Castro_3.pdf)

<sup>38</sup> FREEDMAN, B. Op. cit. p.1639

<sup>39</sup> GARCÍA, S. A. et al.Op. Cit. p. 325

<sup>40</sup> BP Statistical Review of World Energy. [En línea]. Estados Unidos. 2019, 20-51. [Consultado 22, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.bp.com>

**Tabla 2.** Consumo energético mundial en millones de toneladas equivalente de petróleo.

Fuentes de energía	2015	2016	2017	2018	Crecimiento
<b>Petróleo</b>	4465.8	4548.3	4607.0	4662.1	1.0%
<b>Carbón</b>	3769.0	3710.0	3718.4	3772.1	0.7%
<b>Gas Natural</b>	2980.6	3052.6	3141.9	3309.4	2.2%
<b>Hidroelectricidad</b>	878.9	909.1	919.9	948.9	2.8%
<b>Energía Nuclear</b>	582.8	591.8	597.1	611.3	-1.6%
<b>Biocombustibles</b>	368.5	416.8	490.2	561.3	16.4%
<b>TOTAL</b>	13045.6	13228.6	13474.5	13865.1	2.1%

Fuente: BP Statistical Review of World Energy. [En línea]. Estados Unidos. 2019, 20-51. [Consultado 22, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.bp.com>

Los biocombustibles más usados son: el bioetanol, el cual se produce por fermentación de azúcares y depende del metabolismo de las levaduras, capaces de realizar una conversión bioquímica, donde las materias primas más usadas son el maíz y caña de azúcar; el biodiésel, se basa en la conversión fisicoquímica a partir de aceites vegetales o grasas usando un solvente para llevar a cabo la transesterificación y, por último, sustitutos del diésel, aceites vegetales hidrotratados, los ésteres y ácidos grasos hidrotratados (HVO y HEFA, por sus siglas en inglés, respectivamente)<sup>41</sup>, éstos últimos, según la REN21 están creciendo dentro del mercado.

La producción energética ha tenido un crecimiento importante durante la última década, como se muestra en la Gráfica 1, la cual representa la influencia que tienen los biocombustibles. En 2019, el etanol produjo el 60.2% de energía proveída por los biocombustibles, el biodiésel alcanzó un 31.7% y el HVO/HEFA logró 5.51%, para una producción total de 4.02 exajoules<sup>42</sup>.

El mercado de los biocombustibles en comparación al mercado de los combustibles fósiles es limitado y rudimentario, surge de la necesidad de resolver problemáticas ambientales y obtener fuentes energéticas más limpias y sostenibles. No obstante, el desarrollo del bioetanol está más avanzado que el resto de biocombustibles.

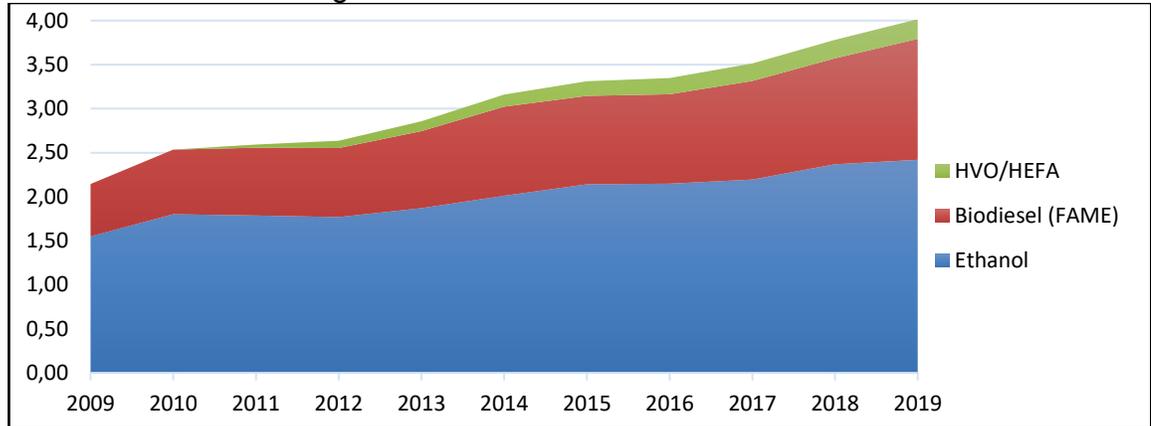
La producción de bioetanol ha tenido un crecimiento aproximado del 81% entre los años 2000 y 2018, el biodiésel un 88% entre 2005 y 2018 y el HVO un incremento del 98% entre 2008 y 2018; esto significa, que cada uno de éstos en 2018

<sup>41</sup> RIAZI M.R y CHIARAMONTI David. Biofuels production and processing technology. Taylor & FiFrancis Group. 2018. Capítulo 6. Sección 6.3. ISBN. 978131155067

<sup>42</sup> OECD/IEA. Oil 2019. [En línea].2019 [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/oil-2019>

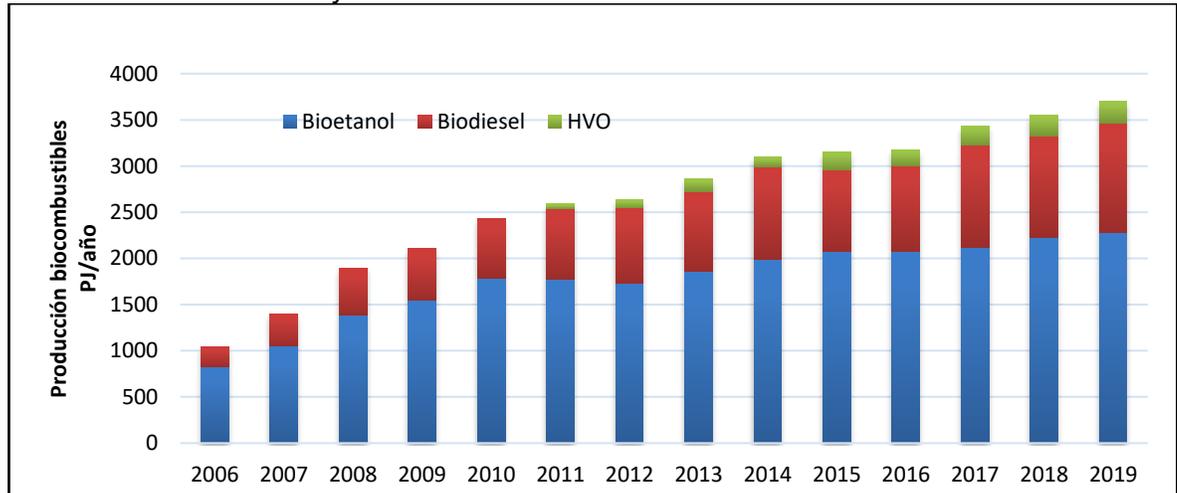
correspondieron a 2278 PJ, 1188 PJ y 231 PJ<sup>43</sup>, respectivamente, como se muestra en la Gráfica 2.

**Gráfica 1.** Producción global de biocombustibles



Fuente: Renewable Energy Network for the 21st Century (REN 21). [En línea]. Global Status Report. 2020. p. 74. [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: [https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr\\_2020\\_full\\_report\\_en.pdf](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf)

**Gráfica 2.** Producción y uso de biocombustibles a nivel mundial



Fuente: NAUMANN K. et al., Producción mundial de biocombustibles 2006-2019. Deutsches biomasseforschungszentrum. Leipzig. 2019, p.72. [Consultado 23, junio, 2020]. Disponible en: [https://www.dbfz.de/fileadmin/user\\_upload/Referenzen/DBFZ\\_Reports/DBFZ\\_Report\\_11\\_4.pdf](https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen/DBFZ_Reports/DBFZ_Report_11_4.pdf)

Dentro de las grandes potencias en cuanto a la producción de biocombustibles, se encuentra la Unión Europea (UE), ésta basa sus políticas de biocombustibles en el desarrollo agrícola, en la reducción de emisiones y en el aumento de la capacidad

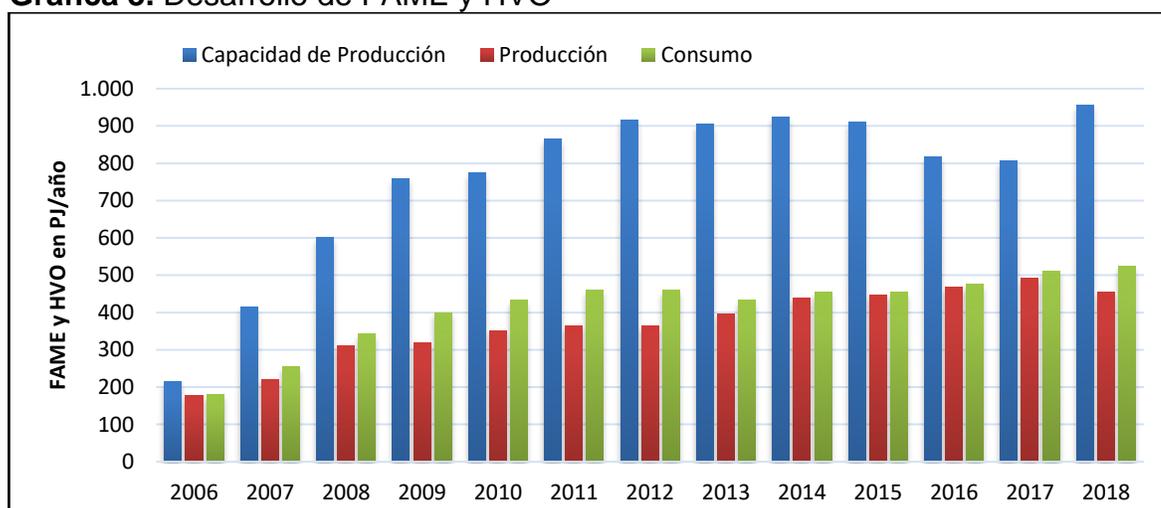
<sup>43</sup> LICHT.F.O. World of Biofuels in 2018. World Ethanol & Biofuels Report [En línea]. Enero, 2018. 16(9).p.174-179. [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: <https://informaconnect.com/world-of-biofuels-in-2018-an-f-o-licht-report/>

de generación energética<sup>44</sup>. En 2019, la UE aportó el 18.1% en la producción de biocombustibles con 35 Mtoe, estando por debajo de Brasil (25%) y Estados Unidos (40%)<sup>45</sup>.

Las materias primas más utilizadas para la producción de biodiésel en la UE son la colza, soya, girasol, grasa animal, entre otros<sup>46</sup>. Por otra parte, los cultivos de palma han tenido un crecimiento positivo en el desarrollo industrial del biodiésel en países europeos, asiáticos y latinoamericanos. Así mismo, se han desarrollado nuevas tecnologías para aprovechar los aceites residuales<sup>47</sup>.

La UE en el año 2018 contó con una capacidad de producción aproximada de FAME y HVO de 957 PJ/año, un 15.6% mayor con respecto al año 2017 y un 3.3% mayor con respecto al año 2014. La producción en el año 2017 es la mejor desde el año 2006 con aproximadamente 491 PJ/año a pesar de haber tenido una capacidad productiva menor con respecto a otros años<sup>48</sup> (Gráfica 3).

**Gráfica 3.** Desarrollo de FAME y HVO



Fuente: NAUMANN K. et al., Desarrollo FAME y HVO en UE 2006-2019. Deutsches biomasseforschungszentrum. Leipzig. 2019, p.70. [Consultado 23, junio, 2020]. Disponible en: [https://www.dbfz.de/fileadmin/user\\_upload/Referenzen/DBFZ\\_Reports/DBFZ\\_Report\\_11\\_4.pdf](https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen/DBFZ_Reports/DBFZ_Report_11_4.pdf)

<sup>44</sup> GARCÍA, Helena et al., Evaluación de la política de biocombustibles en Colombia. [En línea]. Colombia. Octubre 2012, p. 13. [Consultado 24, Junio, 2020]. Disponible en: <http://www.repository.fedesarrollo.org.co/handle/11445/338>

<sup>45</sup> IEA. Transport Biofuels. [En línea]. París.2020. [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/transport-biofuels>

<sup>46</sup> NAUMANN K. et al., Producción de FAME y HVO en UE 2006-2019. Deutsches biomasseforschungszentrum. Leipzig. 2019, p.45. [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: [https://www.dbfz.de/fileadmin/user\\_upload/Referenzen/DBFZ\\_Reports/DBFZ\\_Report\\_11\\_4.pdf](https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen/DBFZ_Reports/DBFZ_Report_11_4.pdf)

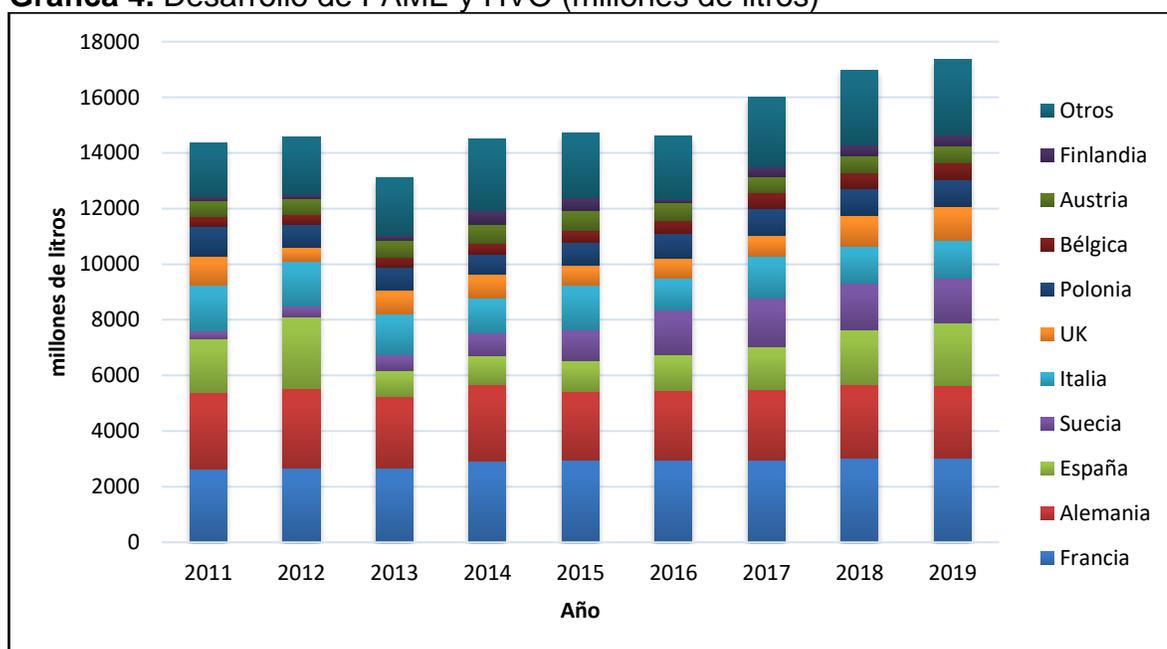
<sup>47</sup> GARCÍA, Op. cit., p.11

<sup>48</sup> NAUMANN K. Op. cit., p.70

El país más productor de biodiésel dentro de la UE es Alemania; en 2019, logró un 26.9% del total del biodiésel producido, posicionándose por encima de países como España (16.6%), Francia (14.8%), Holanda (9.4%), Polonia (8.97%) e Italia, Bélgica y Reino Unido, cada uno con un 4.4% de intervención. No obstante, la producción fue menor en comparación con el año 2018, donde se alcanzaron los 11650 millones de litros, es decir, un 4.3% más<sup>49</sup>.

En la Gráfica 4, se muestra el consumo de biodiésel de los países pertenecientes a la UE, desde el año 2011 hasta un pronóstico del año 2019. En 2019, según los datos estimados, Francia, Alemania, España y Suecia fueron los mayores consumidores de ese continente con un 53.3% del total del biodiésel y HVO producido (vea Tabla 3), además de tener un incremento del 5.5% en el consumo con respecto al año 2018. Al comparar los datos entre la producción y el consumo, se tiene la certeza de que se debe recurrir a importaciones de biocombustibles debido a que la oferta es menor que la demanda.

**Gráfica 4.** Desarrollo de FAME y HVO (millones de litros)



Fuente: GLOBAL AGRICULTURAL INFORMATION NETWORK. Biofuels Annual. [En línea]. Estados Unidos. Julio 2019, p.27 [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: [https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual\\_The%20Hague\\_EU-28\\_7-15-2019.pdf](https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_7-15-2019.pdf)

<sup>49</sup> GLOBAL AGRICULTURAL INFORMATION NETWORK. Biofuels Annual. [En línea]. Estados Unidos. Julio 2019, p.28 [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: [https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual\\_The%20Hague\\_EU-28\\_7-15-2019.pdf](https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_7-15-2019.pdf)

En relación con los demás países, Estados Unidos es el mayor productor de biodiésel a nivel mundial, teniendo en cuenta que posee una capacidad de producción distribuida en 89 plantas de 2.5 billones de galones. En el año 2019, se reportó un total de 1753 millones de galones producidos, 108 millones de galones menos de los reportados en el año 2018; hasta Abril de 2020, se reportaron 570 millones de galones producidos, 24 millones más que en Abril de 2018<sup>50</sup>.

En el continente americano, los principales productores de biocombustibles son Argentina, Brasil y Colombia, en el año 2018, reportaron un crecimiento de 11.4%, siendo bioetanol y biodiésel los principales<sup>51</sup>.

Argentina, al año 2018 contaba con 37 biorrefinerías, una menos que el año 2016, con una capacidad total de producción de 5000 millones de litros, donde solo se hacía uso del 55.2%, se exportó el 46.37% y el sobrante se empleó en consumo interno<sup>52</sup>. Por otro lado, aunque Brasil se posiciona dentro de los mayores productores de bioetanol, un pronóstico del año 2019 estableció que dentro de la industria contarían con 51 biorrefinerías y 8500 millones de litros en capacidad de producción anual de biodiésel<sup>53</sup>.

**1.2.2.Panorama nacional.** En Colombia, la materia prima utilizada por excelencia para la producción de biodiésel proviene del aceite de palma porque presenta ventajas en cuanto al rendimiento frente a otros aceites y provee mayor eficiencia energética. El aceite de palma posee aplicaciones en la industria como la jabonería, alimentos y cosméticos<sup>54</sup>.

La primera normatividad relacionada con el uso y la aplicación de los biocombustibles en el país se da el 12 de septiembre de 2001 por medio de la ley 693, donde se establece que la gasolina debe tener elementos oxigenados con el fin de disminuir las emisiones producidas y así evitar la dependencia de mercados internacionales y no recurrir a las importaciones<sup>55</sup>.

---

<sup>50</sup> EIA. Monthly biodiesel production report. [En línea]. Estados Unidos. Julio 2020. [Consultado 24, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/>

<sup>51</sup> BP Statistical Review of World Energy. Op. Cit., p. 20-51.

<sup>52</sup> GLOBAL AGRICULTURAL INFORMATION NETWORK. Argentina Biofuels Annual. [En línea]. Estados Unidos. 2018, p.13 [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.fas.usda.gov/data/argentina-biofuels-annual-2>

<sup>53</sup> GLOBAL AGRICULTURAL INFORMATION NETWORK. Brazil Biofuels Annual. [En línea]. Estados Unidos. 2019, p.22 [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible: <https://www.fas.usda.gov/data/brazil-biofuels-annual-5>

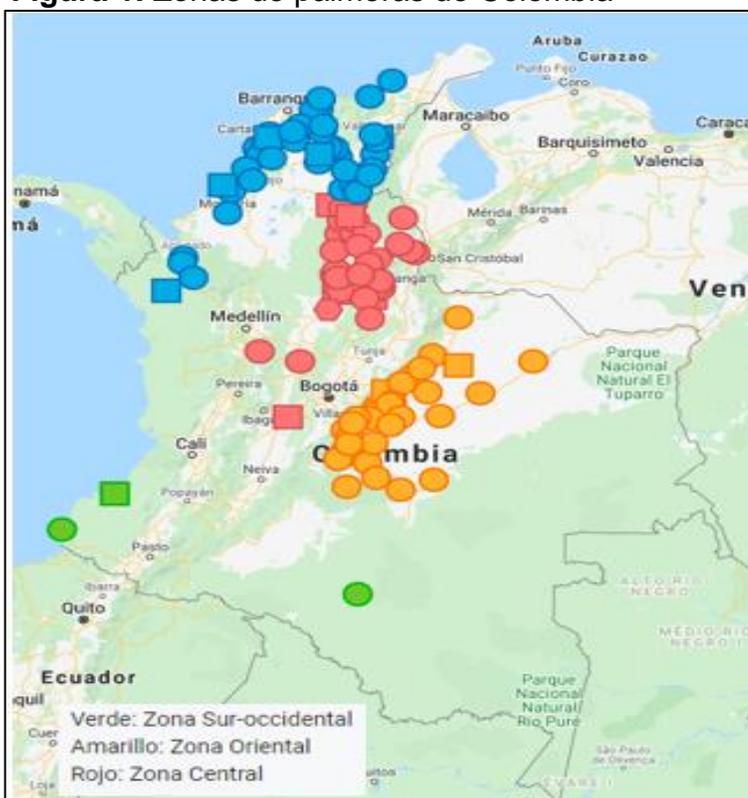
<sup>54</sup> RINCÓN, José et al., Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad. [En línea]. 1ra edición. Bogotá, Colombia. 2015, p.226. [Consultado 25, Junio, 2020]. Disponible en: [https://books.google.com/books/about/Bioenerg%C3%ADa\\_Fuentes\\_conversi%C3%B3n\\_y\\_susten.html?id=YpnxCAAAQBAJ](https://books.google.com/books/about/Bioenerg%C3%ADa_Fuentes_conversi%C3%B3n_y_susten.html?id=YpnxCAAAQBAJ) ISBN:978-958-58880-0-5

<sup>55</sup> SIERRA, Jonathan. Ésteres alquílicos de ácidos grasos isomerizados como aditivos para el mejoramiento de las propiedades en frío del biodiesel. [En línea]. Magister en Ciencias-química. Universidad Nacional de Colombia. Ciencias. Química. 2016, p. 11. [Consultado 25, Junio, 2020]. Disponible en:

En el año 2018, se cosecharon 7.5 millones de toneladas de fruto de aceite de palma y se produjeron 1.6 millones de toneladas de aceite de palma. En Colombia existen cuatro zonas productoras de aceite de palma que se muestran en la Figura 1. La producción de aceite de palma está encabezada por la zona oriental (amarillo) con una participación del 41.1%, seguida por la zona central (rojo) con 30.7%, zona norte (azul) con 25.8% y por último, la zona suroccidental (verde) con 2.3%<sup>56</sup>.

Colombia en el año 2019, según un pronóstico de la USDA<sup>57</sup>, contó con 12 biorrefinerías, 10 más que el año 2010, y con una capacidad productiva de 900 millones de litros de los cuales el 74.4% se produjeron a partir de 660 millones de toneladas de aceite crudo de palma, de éstos se consumió el 98.5% por lo que no se presentaron datos relacionados con exportaciones.

**Figura 1. Zonas de palmeras de Colombia**



Fuente: Zonas palmeras de Colombia. Google maps [En línea, consultado 11, julio 2020] <https://www.google.com/maps/4gdLM&ll=4.335507949908715%2C-73.37183360486972&z=6>

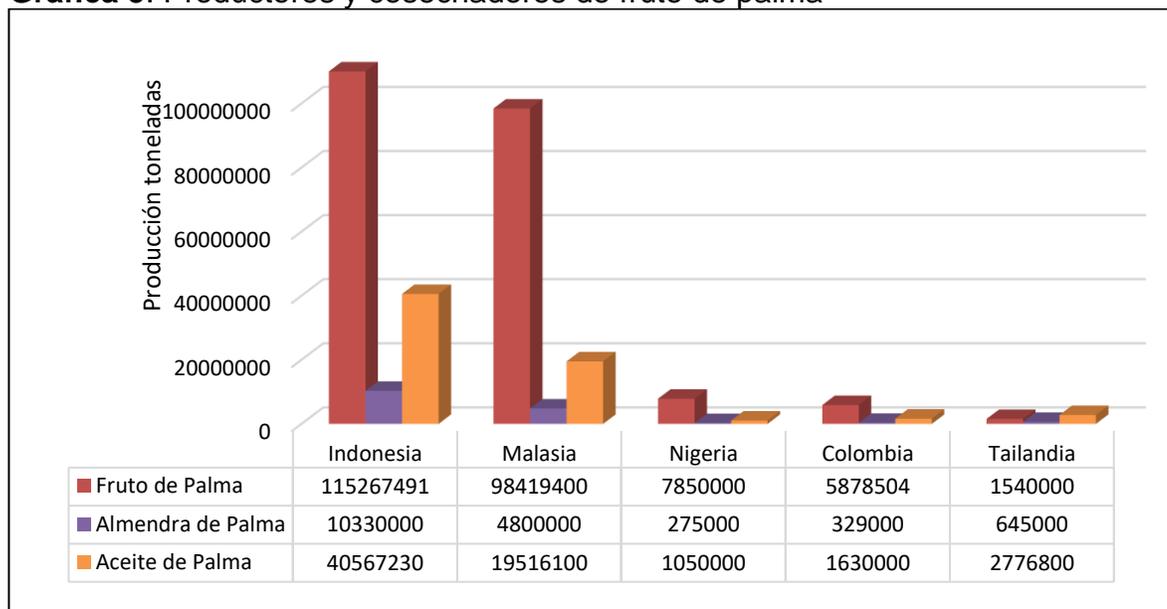
<sup>56</sup> FEDEPALMA. Informe de gestión. [En línea]. 2018, p. 44. [Consultado 25, Junio, 2020]. Disponible en: [http://web.fedepalma.org/sites/default/files/files/Fedepalma/Informe-Fedepalma-2018\\_compressed.pdf](http://web.fedepalma.org/sites/default/files/files/Fedepalma/Informe-Fedepalma-2018_compressed.pdf)

<sup>57</sup> USDA. Colombia Biofuels Annual. [En línea]. Estados Unidos. 2019, p.11. [Consultado 25, junio, 2020]. Disponible: <https://www.fas.usda.gov/data/colombia-biofuels-annual-4>

En la Gráfica 5, se muestran los datos recopilados por la FAO<sup>58</sup> donde relaciona la producción mundial del fruto de aceite de palma, palmiste y producción del aceite en el año 2018. Estos datos muestran que Colombia se posicionó como el cuarto mayor productor de fruto de palma, tan sólo por debajo de países como Indonesia, Malasia y Nigeria; pero en este mismo año, superó en un 16.4% la producción de palmiste y en un 35.6% de aceite de palma con respecto a los datos reportados en Nigeria. Esto se debe, a que Colombia presenta un rendimiento de producción del 87.2% a pesar de que Nigeria posee al menos 10 veces más la cantidad cosechada en Colombia.

Por otro lado, la UPME<sup>59</sup> estableció que desde junio de 2017 hasta junio de 2018 se produjeron aproximadamente 3.6 millones de barriles de biodiésel, pero en el mismo período de tiempo, las ventas alcanzaron los 4.0 millones de barriles, lo que se traduce en una demanda insatisfecha en el mercado.

**Gráfica 5. Productores y cosechadores de fruto de palma**



Fuente: FAO. Crops. [En línea]. Estados Unidos. [Consultado 25, junio, 2020]. Disponible en: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>

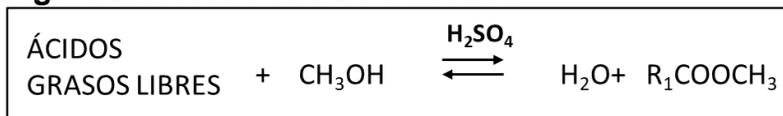
<sup>58</sup> FAO. Crops. [En línea] Estados Unidos. [Consultado 25, junio, 2020]. Disponible en: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>

<sup>59</sup> UPME. Producción y ventas de Biodiesel. [En línea]. Colombia. 2018, p.20. [Consultado 25, junio, 2020]. ISSN 2463-123X Disponible en: [https://www1.upme.gov.co/PromocionSector/SeccionesInteres/Documents/Boletines/Boletin\\_Estadistico\\_2018.pdf](https://www1.upme.gov.co/PromocionSector/SeccionesInteres/Documents/Boletines/Boletin_Estadistico_2018.pdf)

### 1.3. ESTERIFICACIÓN

Los aceites con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL) (índice de acidez mayor a los 3 mg KOH/g), generalmente son sometidos a una reacción de esterificación antes de la transesterificación, con el fin de disminuir la formación de jabones, aumentar la producción de biodiésel y disminuir las dificultades del lavado. La esterificación consiste en convertir los AGL del aceite a ésteres al reaccionar con alcohol y en presencia de un ácido fuerte como catalizador<sup>60</sup>. La reacción se muestra en la Figura 2.

**Figura 2.** Reacción de Esterificación



Fuente: Elaboración propia. JANSRI, Surachai, et al. Kinetics of methyl éster production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst. 2011. 1543-1548

### 1.4. TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación es una reacción reversible donde hay un intercambio del grupo alquilo de un éster con el grupo alquilo de un alcohol y puede ser catalizada por un catalizador básico, ácido enzimático o bajo condiciones súper críticas<sup>61</sup>.

La producción de ésteres de ácidos grasos consiste en una reacción por pasos, donde los triglicéridos (TG) reaccionan con un alcohol y producen los intermedios de diglicéridos y monoglicéridos, posteriormente reaccionan para producir el glicerol y los ésteres de ácidos grasos<sup>62</sup>.

La reacción global de transesterificación se ilustra en la Figura 3 y la reacción por pasos se muestra en la Figura 4. Para esta reacción, el metanol y etanol son los alcoholes más usados por ser de bajo peso molecular y bajo costo, pero también se emplea el propanol, isopropanol y butanol<sup>63</sup>.

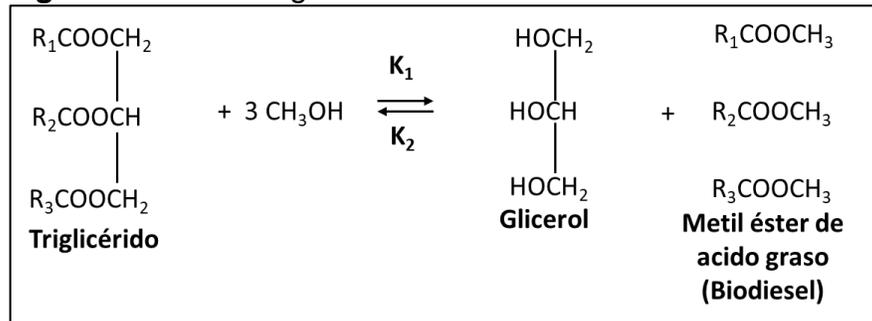
<sup>60</sup> JANSRI, Surachai, et al. Kinetics of methyl ester production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst. [En línea]. 2011, 92(8). 1543-1548. [Consultado 27, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011001093>

<sup>61</sup> LUQUE, Rafael, et al. 6.2.2.1 the Transesterification Reaction. En: Handbook of Biofuels Production - Processes and Technologies. (2nd Edition). Woodhead Publishing, 2011. p. 126. ISBN: 1845696794,9781845696795. Disponible en: [https://www.sae.org/images/books/toc\\_pdfs/BELS069.pdf](https://www.sae.org/images/books/toc_pdfs/BELS069.pdf)

<sup>62</sup> Ibid., p 126

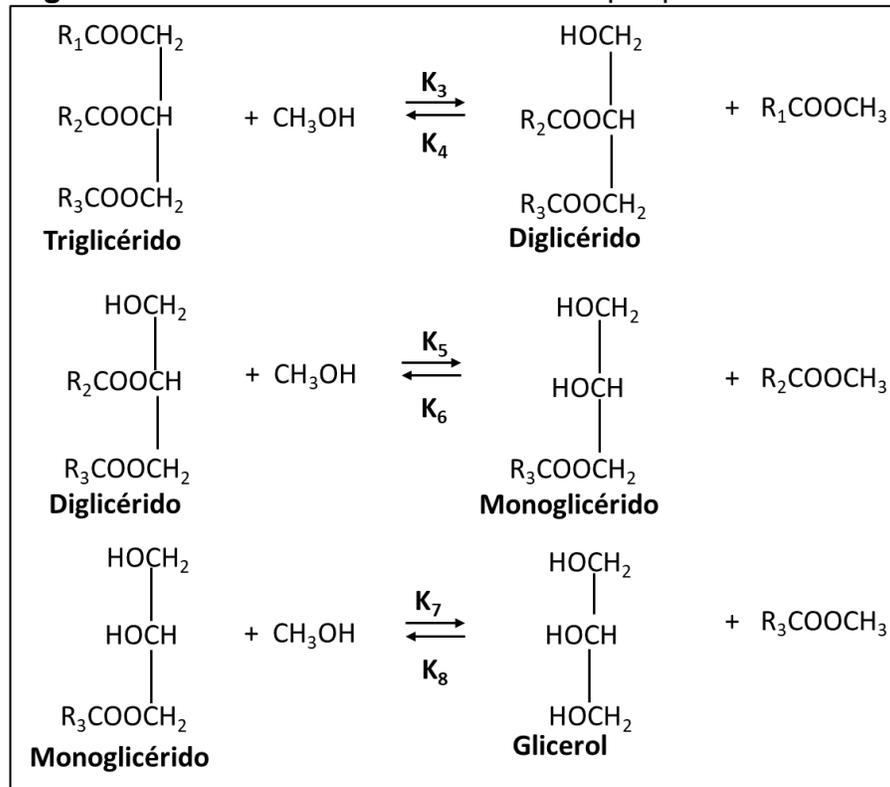
<sup>63</sup> ATABANI, A. E., et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. May.vol. 16, no. 4, p. 2070-2093

**Figura 3.** Reacción global de transesterificación



Fuente: Elaboración propia. LUQUE, Rafael, et al. 6.2.2.1 the Transesterification Reaction. En: Handbook of Biofuels Production - Processes and Technologies (2nd Edition), p. 126

**Figura 4.** Reacción de transesterificación por pasos.

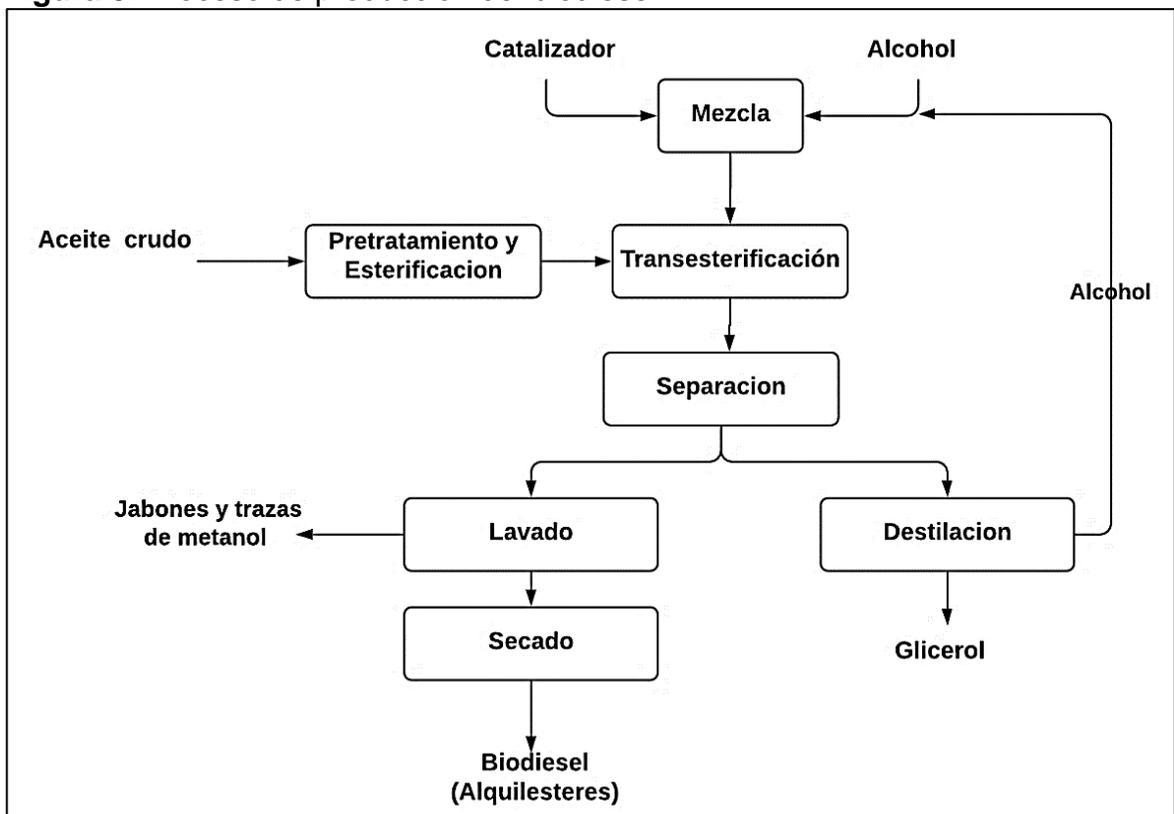


Fuente: Elaboración propia. LUQUE, Rafael, et al. 6.2.2.1 the Transesterification Reaction. En: Handbook of Biofuels Production - Processes and Technologies (2nd Edition), p. 126.

## 1.5.PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL

El biodiésel se obtiene a partir de la reacción de transesterificación, pero existen procesos complementarios para lograr una buena calidad del producto. En primer lugar, el aceite crudo se somete a un pretratamiento y a un proceso de esterificación dependiendo del valor de acidez del aceite. Se genera una solución alcohol- aceite que se mezcla continuamente con el aceite para promover el contacto entre reactivos y dar paso a la reacción de transesterificación. Los productos, alquilésteres (biodiésel) y el glicerol, se separan por decantación, se lavan para retirar trazas de alcohol y jabones y se secan para retirar la humedad<sup>64</sup>. Este proceso se muestra en la Figura 5.

**Figura 5.** Proceso de producción del biodiésel



Fuente: Elaboración propia. Arbeláez Ángela. Rivera Marcela. Diseño conceptual de un proceso para la obtención de biodiésel a partir de algunos aceites vegetales colombianos. P 20-21.

<sup>64</sup> AGUDELO, Marcela y ARTUNDUAGA, Julio. Evaluación técnico financiera de la obtención de biodiésel partiendo de aceite de tilapia proveniente de la empresa todo pez del Huila. [En línea]. Bogotá. 2019, p.28. [Consultado 07, Julio, 2020]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/7714>

## 1.6.EFECTO DE LAS VARIABLES DE PROCESO

Los principales factores que afectan la reacción de transesterificación son la temperatura, naturaleza del alcohol, la relación molar alcohol/aceite, tipo y concentración del catalizador, pureza de los reactivos y velocidad de la agitación<sup>65</sup>.

**1.6.1.Pureza de los reactivos y humedad.** Al transesterificar un aceite crudo y un aceite refinado bajo las mismas condiciones de operación, se determina que el aceite crudo tiene una conversión entre 67% a 84% y la conversión del aceite refinado está entre 94% a 98%, lo cual demuestra que las impurezas afectan la conversión de los triglicéridos<sup>66</sup>.

La efectividad del catalizador es inversamente proporcional al contenido de AGL y de humedad, debido a que favorecen la formación de jabones, dificultando la separación y purificación<sup>67</sup>; por lo tanto, los AGL deben estar en baja proporción para evitar una neutralización del catalizador. Los aceites con un alto valor de acidez del aceite (mayor a 3 mg KOH/g) deben pasar por una esterificación con ácido para reducirlo AGL y mejorar la conversión. Por otro lado, la reducción del contenido de humedad se hace utilizando alcohol y catalizador en estado anhidro y calentando el aceite para evaporar el agua<sup>68</sup>.

Chen et al.,<sup>69</sup> plantearon que el efecto de la humedad es perjudicial para el rendimiento en la obtención de FAME, para demostrar esto, realizaron una serie de experimentos, en los cuales aplicaron varias cantidades de agua en 1 gramo de biomasa seca, usando NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizadores. Los resultados no fueron favorables para el catalizador alcalino, debido a que se obtuvo un 34% de rendimiento de FAME cuando la humedad era del 70%. El catalizador ácido, por otro lado, tuvo tolerancia a la humedad hasta un valor de 50%, después el rendimiento bajó a 43% cuando el contenido de humedad fue del 70%.

---

<sup>65</sup> BART, Jan., et al. Transesterification processes for biodiesel production from oils and fats. Woodhead Publishing, 2010 a. p. 287. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/288498327\\_Transesterification\\_processes\\_for\\_biodiesel\\_production\\_from\\_oils\\_and\\_fats](https://www.researchgate.net/publication/288498327_Transesterification_processes_for_biodiesel_production_from_oils_and_fats)

<sup>66</sup> Ibid., p 294

<sup>67</sup> FREEDMAN, B. Op. cit. p.1640

<sup>68</sup> MEHER, L., et al. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. [En línea]. 2006,10(39), p. 248-268 [Consultado 28, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032104001236>

<sup>69</sup> CHEN, Wei-Hsin., et al. Biofuel and Bioenergy Technology. ENERGIES. [En línea]. Jan 2019, 12(2), p. 290. [Consultado 28, Junio, 2020]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/330484494\\_Biofuel\\_and\\_Bioenergy\\_Technology](https://www.researchgate.net/publication/330484494_Biofuel_and_Bioenergy_Technology)

**1.6.2. Naturaleza del alcohol y relación molar alcohol/aceite.** La selección del alcohol es importante para determinar la base de los costos y condiciones de la reacción de transesterificación, porque dependiendo de la naturaleza del alcohol y el catalizador, se varía la temperatura, el tiempo de reacción, la relación molar alcohol/aceite y la concentración óptima de catalizador. Los alcoholes manejados en la producción de biodiésel son de bajo peso molecular (C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>); se emplea metanol y etanol para las transesterificaciones básicas, el propanol y butanol se prefieren para las transesterificaciones ácidas<sup>70</sup>.

La relación molar alcohol/aceite afecta la producción de alquil ésteres y la rentabilidad del proceso. La reacción de transesterificación estequiométricamente requiere tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido para producir tres moles de ésteres y un mol de glicerol; pero en la práctica, se necesita un exceso de alcohol con el fin de desplazar el equilibrio hacia la producción de ésteres<sup>71</sup>. En la Tabla 3 se enlistan algunos estudios donde se muestra el efecto de la relación molar alcohol/aceite.

**Tabla 3.** Efecto de la relación alcohol/aceite en la producción de biodiésel.

Aceite	Catalizador	Alcohol	Relación molar Alcohol/Aceite	Conversión (%)	Autor
Aceite residual	0.75% (m) KOH	metanol	5:1	80	Phan, A y Phan, T (2008)
			7:1	88	
			8:1	90	
			12:1	82	
Aceite residual	1% (m) KOH	metanol	6:1	46.8	Encinar (2007)
			9:1	60.1	
			12:1	72.5	
			15:1	66.2	
				(Rendimientos)	
Aceites y grasas con alto contenido de AGL	3% (m) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	metanol	3.3:1	76	Canakci et al (1999)
			3.9:1	80	
			6:1	87	
			20:1	96	
30:1	98.4				
Microalga <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	metanol	30:1	66.37 rendimiento	Montes et al (2010)
Aceite residual	Lipasa inmovilizada <i>C. antarctica</i>	metanol	0.33:1	96.8	Shimada et al (2002)
			0.5:1	96.8	
			1:1	15	

Fuente: Elaboración propia.

Respecto a la transesterificación con catalizadores alcalinos, la relación molar óptima de metanol/aceite es aproximadamente de 6:1 en el que se obtiene un rendimiento de biodiésel de 98%. Las relaciones superiores a 6:1 no incrementan el

<sup>70</sup> BART, Jan C., et al. Op. Cit., p 288

<sup>71</sup> Ibid., p 291

rendimiento, en cambio dificultan las operaciones de separación del glicerol y purificación del biodiésel<sup>72</sup>.

Phan, A y Phan, T.,<sup>73</sup> experimentaron con aceite residual de cocina empleando 0.75 % masa de KOH, un rango de temperatura entre 30°C a 50°C, con relaciones molares metanol/aceite de cocina de 5:1 y 8:1, durante 80 min, logrando así, una conversión de 88% y 90%. Por otro lado, Encinar et al.,<sup>74</sup> usaron una concentración de 1% masa de KOH, haciendo una variación en las relaciones molares etanol/aceite de 6:1, 9:1, 12:1 y 15:1, obteniendo como resultado, un rendimiento de 46.8%, 60.1%, 72.5% y 66.2%, respectivamente.

Canakci et al.,<sup>75</sup> determinaron el efecto de las relaciones molares usando 3% de ácido sulfúrico como catalizador, basaron su estudio en las relaciones molares de 3.3:1, 3.9:1, 6:1, 20:1 y 30:1, empleando un tiempo de reacción de 48 h a 60°C; posteriormente, concluyó que en la relación 30:1 se obtuvo 98.4% en la conversión de ésteres.

Montes et al.,<sup>76</sup> usaron *Chlorella pyrenoidosa* para producir biodiésel, ésta fue catalizada usando ácido sulfúrico durante un tiempo de reacción de 4 h a 60°C. La relación alcohol/lípidos usada fue 30:1 obteniendo una conversión relativamente alta. Por otro lado, se realizaron investigaciones relacionadas con la catálisis enzimática, donde Tan et al.,<sup>77</sup> exponen que al usar altas relaciones molares de alcohol/aceite, causa una mayor de desactivación de la lipasa. Shimada et al.,<sup>78</sup> propusieron que tanto para la metanólisis como la etanólisis, se genera una

---

<sup>72</sup> MUSA, Atadashi. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. [En línea]. 2016, 25(1). 21-31. [Consultado 28, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062115000914>

<sup>73</sup> PHAN, A., et al. Biodiesel production from waste cooking oils: FUEL. [En línea]. 2008, 87(17-18), p. 3490-3496. [Consultado 28, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236108002743>

<sup>74</sup> ENCINAR, J., et al. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. Fuel process technol. [En línea]. 2007, 88(5). 513-522. [Consultado 29, Junio, 2020]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/222681968\\_Ethanolysis\\_of\\_used\\_frying\\_oil\\_Biodiesel\\_preparation\\_and\\_characterization](https://www.researchgate.net/publication/222681968_Ethanolysis_of_used_frying_oil_Biodiesel_preparation_and_characterization)

<sup>75</sup> CANAKCI, M., et al. Biodiesel production via acid catalysis. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers. [En línea]. 1999. 42(5). 1203-1210. [Consultado 29, Junio, 2020]. Disponible en: <https://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=13285>

<sup>76</sup> Montes, M., et al. Production of FAMES from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the *Chlorella pyrenoidosa*. [En línea]. 2011, 35(4).1533-1538. [Consultado 29, Junio, 2020], e-ISBN 0961-9534. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953410005052>

<sup>77</sup> TAN, Tianwei, et al. Biodiesel production with immobilized lipase: A review. [En línea]. 2010, 28(5). 628-634. [Consultado 30, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975010000637>

<sup>78</sup> SHIMADA, Yuji., et al. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. [En línea]. 2002, 17(3-5). 133-142. [Consultado 30, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381117702000206>

desactivación de la lipasa debido a que ésta tiene contacto con metanol o etanol insoluble, la cual existe como gota en el aceite.

Finalmente, Norjannah et al.,<sup>79</sup> mostraron diferentes rendimientos basados en la relación molar, aplicando el respectivo pretratamiento a diferentes aceites, los cuales se manejan a diferentes condiciones operacionales, mencionando la lipasa como catalizador. A partir de esta información, se evidencia que la relación molar aceite/alcohol es tal vez la más importante, ya que tiene influencia directa en la producción de ésteres, por lo que se hace necesario un pretratamiento antes del proceso de transesterificación.

**1.6.3.Catalizador.** El catalizador empleado en la transesterificación tiene un impacto directo en la cinética de la reacción, en el procesamiento posterior a la reacción como el tratamiento de las aguas de lavado del biodiésel y la separación del glicerol<sup>80</sup>. Los catalizadores empleados en la transesterificación son homogéneos, heterogéneos y enzimáticos.

Dentro de los tipos de catalizadores, se puede obtener una variación en cuanto al rendimiento y al procedimiento a desarrollar durante la transesterificación. Para el catalizador homogéneo se tiene después de un proceso de destilación al vacío, un 92% de glicerina y un 99.6% de biodiésel.

Por otro lado, la diferencia entre estos catalizadores radica, además de la selectividad y la forma de separación, en el rendimiento que se tiene a la hora de usar un catalizador heterogéneo, el cual brinda una mayor eficiencia con respecto al catalizador homogéneo en cuanto a productos se refiere, es decir, éste permite obtener >99% de Glicerina y >99% de biodiésel<sup>81</sup>. No obstante, los catalizadores heterogéneos presentan menores velocidades de reacción en comparación con los catalizadores homogéneos, requieren mayores temperaturas y tiempos de reacción<sup>82</sup>.

---

<sup>79</sup> BASAN, Norjannah, et al. Enzymatic transesterification for biodiesel production: A comprehensive review. RSC ADV. [En línea]. 2016, p.6 [Consultado 01, Julio, 2020]. ISSN 60034–60055. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra08062f#!divAbstract>

<sup>80</sup> BART, Jan., et al. Op. Cit., p 293

<sup>81</sup>TAUFIQ-YAP., et al. Higher Grade Biodiesel Production by Using Solid Heterogeneous Catalysts. Springer, Boston, MA. [En línea]. 2012, p. 157. [Consultado 01, Julio, 2020]. ISBN 978-1-4614-6249-1. Disponible en: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-6249-1\\_10](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-6249-1_10)

<sup>82</sup> MARDHIAH, H. Haziratul., et al. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. Renewable and Sustainable Energy Reviews. [En línea]. 2017, 67. 1225-1236. [Consultado 01, Julio, 2020]. ISSN13640321. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032116305329>

**1.6.3.1. Catalizadores homogéneos.** Los catalizadores usados con mayor frecuencia son los alcalinos como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, metóxido de sodio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) o metóxido de potasio ( $\text{CH}_3\text{OK}$ ), ya que son de bajo costo y producen altas conversiones<sup>83</sup>. Los catalizadores alcalinos se utilizan con aceites con bajo contenido de agua (menor a 0.06% masa de  $\text{H}_2\text{O}$ ) y contenido de AGL, menores a 0.5 % masa, que equivale al número de acidez de 1 mg KOH/g, esto con el fin de obtener un mayor rendimiento<sup>84</sup>.

La concentración del catalizador alcalino afecta la conversión de biodiésel positivamente, cuando se incrementa del 0.2% al 1% en masa, y negativamente cuando se tienen altas concentraciones de catalizador porque favorece la reacción de saponificación en vez de la reacción de transesterificación; por ejemplo, cuando la concentración del KOH de 1% masa se obtiene una conversión 95.8% del aceite de palmiste; mientras que la conversión es 85.2% cuando la concentración de KOH es 1.25%<sup>85</sup>. Este tipo de catalizador, además de tener una alta actividad catalítica, es de bajo costo y favorece la cinética, sin embargo, genera jabones y aumenta la viscosidad cuando hay alto requerimiento de AGL<sup>86</sup>.

Los catalizadores ácidos, como el ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico o ácido sulfónico orgánico, se emplean para impedir la formación de jabones y esterifica los AGL para aumentar la producción de biodiésel. La desventaja de los catalizadores ácidos reside en que las reacciones necesitan de una alta relación molar alcohol/aceite (entre 30:1 a 150:1), mayores tiempos de reacción, temperatura y presiones que las reacciones con un catalizador básico<sup>87</sup>.

**1.6.3.2. Catalizadores heterogéneos.** Los catalizadores heterogéneos poseen una serie de propiedades fisicoquímicas como, sitios activos ácidos o básicos, tamaño del poro, tamaño de partícula, área de superficie y volumen del poro. A diferencia de los catalizadores homogéneos, estos son capaces de realizar reacciones de transesterificación y esterificación simultáneamente, además de tener alta tolerancia a los AGL y al contenido de humedad<sup>88</sup>.

Los catalizadores básicos suelen ser  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ , este tipo de catalizador puede llevar a cabo la reacción bajo leves condiciones operacionales y, aun así,

---

<sup>83</sup> KNOTHE, Gerhar., et al. 4.3.3.1 Base Catalysis. En: Biodiesel Handbook (2nd Edition). [En línea] AOCS, 2010, p. 71. ISBN: 9780983507260 Disponible en: <https://www.elsevier.com/books/the-biodiesel-handbook/knothe/978-1-893997-62-2>

<sup>84</sup> BART, Jan., et al. 8 - Biodiesel catalysis. [En línea]. Woodhead Publishing. 2010. p. 322-323. ISBN: 9781845697761. Disponible en: <https://www.elsevier.com/books/biodiesel-science-and-technology/bart/978-1-84569-591-0>

<sup>85</sup> ALAMU, O. J., et al. Biodiesel production from Nigerian palm kernel oil: effect of KOH concentration on yield. [En línea]. 2007.11(3). 77-82. [Consultado 02, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0973082608605797>

<sup>86</sup> TAUFUQ-YAP., et al. Op. Cit.

<sup>87</sup> BART, Jan., et al. Op. Cit., p 325

<sup>88</sup> TAUFUQ-YAP., et al. Op. Cit.

alcanzar altos rendimientos en el biodiésel<sup>89</sup>. Una ventaja que posee el catalizador es que es reutilizable durante varios procesos; sin embargo, se debe llevar a cabo bajo relaciones molares de alcohol/aceite, mayores a 9:1<sup>90</sup>.

Los catalizadores ácidos más usados, por lo general, son  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  y zeolitas. Estos catalizadores, al igual que los homogéneos ácidos, poseen tolerancia al alto contenido de AGL y de humedad, además facilitan la separación y purificación de los productos<sup>91</sup>. Sin embargo, necesitan una mayor temperatura y tiempo de reacción, lo que ocasiona un alto costo energético.

**1.6.3.3. Catalizadores enzimáticos.** Los catalizadores enzimáticos empleados para la transesterificación son las lipasas intracelulares y extracelulares, que tienen como ventajas la transformación de los AGL en biodiésel, facilitan el recobro de la glicerina y el catalizador, la conversión es similar a las obtenidas con los catalizadores ácidos o básicos. El problema de estos catalizadores radica en los altos costos de obtención<sup>92</sup>.

**1.6.4. Intensidad de agitación.** La reacción de transesterificación presenta dos regiones, la primera controlada por la transferencia de masa y la segunda por la cinética de reacción. La transferencia de masa entre los reactantes aumenta por la agitación debido a que el aceite y el metóxido son líquidos inmiscibles, una vez que iniciada la reacción la agitación pierde importancia<sup>93</sup>.

**1.6.5. Temperatura y tiempo de reacción.** La velocidad de la reacción de transesterificación está directamente influenciada por la temperatura. Por lo general, la temperatura para las reacciones con un catalizador básico es cerca del punto de ebullición del alcohol, es decir, entre 40 °C a 70 °C, mientras que la transesterificación ácida supera los 100 °C<sup>94</sup>.

Las temperaturas de estudio para la producción de biodiésel con metanol y un catalizador catalítico se realiza alrededor de 60 °C; esto se debe a que el punto de ebullición del metanol es de 64.5 °C a una presión de 101.3 kPa. Por ejemplo, Yunus

---

<sup>89</sup> LAM, Man Kee., et al. Chapter 12 - Scale-Up and Commercialization of Algal Cultivation and Biofuel Production. Amsterdam: Elsevier. [En línea]. 2014. 261-286. ISBN: 9780128083765. Disponible en: [https://books.google.com.co/books/about/Biofuels\\_from\\_Algae.html?id=WH92DAAQBAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.co/books/about/Biofuels_from_Algae.html?id=WH92DAAQBAJ&redir_esc=y)

<sup>90</sup> TAUFUQ-YAP., et al. Op. Cit.

<sup>91</sup> LAM, Man Kee., et al. Op. cit., p 261-286

<sup>92</sup> GOG, Adriana., et al. Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives. [En línea]. 2012, 39(1), 11. [Consultado 03, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148111004502>

<sup>93</sup> NOUREDDINI, H. y ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. En: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. [En línea]. 1997. 74(11). 1457-1463. [Consultado 03, Julio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-997-0254-2>

<sup>94</sup> FREEDMAN, B., et al. Op. Cit., p.1638-1643

R. y Muhammad<sup>95</sup> analizaron la cinética de la transesterificación de aceite de jatropha en el rango de temperaturas de 50 °C a 65 °C, en la que obtuvieron que a mayor temperatura hay una mayor conversión de biodiésel.

Por otra parte, la velocidad de reacción se incrementa con el tiempo, esta relación fue estudiada por Nouredini<sup>96</sup>, determinó que al inicio de la reacción de transesterificación del aceite de soya está controlada por difusión pobre entre las fases alcohol aceite lo que da como resultado una velocidad lenta; y a medida que se forman los ésteres metílicos, actúan como un disolvente mutuo para los reactivos y se forma un sistema monofásico aumentando así la velocidad de reacción. De igual manera, Hanna et al.,<sup>97</sup> determinaron que la reacción de transesterificación de grasa animal con metanol fue muy lenta en los primeros cinco minutos debido al poco contacto entre el alcohol y la grasa. Posteriormente, aumenta la velocidad de reacción, alcanzando la mayor producción de metil éster a los quince minutos.

### 1.7.MODELO CINÉTICO

El estudio de la cinética de la transesterificación provee parámetros que permitirán predecir el alcance de la reacción en cualquier momento bajo unas condiciones de temperatura y concentración<sup>98</sup>. El modelo determina la velocidad de la reacción o la tasa específica de consumo/producción de cualquier especie  $i$  de la reacción, denominada  $r_i$ , es la tasa de cambio de moléculas de la especie  $i$  con el tiempo por unidad de volumen (Ecuación 1)<sup>99</sup>:

#### **Ecuación 1.** Velocidad de la reacción para un componente $i$

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

Fuente: GREEN, Don W and SOUTHARD, Marylee Z. 7.3 Basis Concepts. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th edition. New York: McGraw-Hill Education, 2019.

<sup>95</sup> YUNUS, Robiah., et al. Kinetics of the transesterification of Jatropha curcas triglyceride with an alcohol in the presence of an alkaline catalyst. [En línea]. 2010. 175-183. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786451.2011.628749>

<sup>96</sup> NOUREDDINI, H. y ZHU, D. Op. Cit.

<sup>97</sup> MA, Fangrui, et al. The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. En: TRANSACTIONS OF THE ASAE. [En línea]. 1998, 41(5). 1262-1264. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1011&context=iapcpubs>

<sup>98</sup> DARNOKO, D., et al. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. En: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. [En línea]. 77(12). 1263-1267. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-000-0198-y>

<sup>99</sup> GREEN, Don W, et al. 7.3 Basis Concepts. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th edition. ed. [En línea]. New York: McGraw-Hill Education, 2019. ISBN: 9780071834087. Disponible en: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071834087>

Donde

$n_i$  es número de moléculas de la especie  $i$

$t$  es el tiempo

$V$  es el volumen de la reacción

Por otro lado, la velocidad de la reacción se puede representar empíricamente como una función de la concentración de los reactantes tal como se observa en la Ecuación 2<sup>100</sup>.

**Ecuación 2.** Velocidad de reacción en términos de concentración

$$r_i = kC_i^m C_j^n$$

Fuente: GREEN, Don W and SOUTHARD, Marylee Z. 7.3 Basis Concepts. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th edition. New York: McGraw-Hill Education, 2019.

Donde

$C_{i,j}$  es la concentración de los reactivos  $i, j$

$k$  es la constante de velocidad específica de la reacción

$m + n$  representa el orden general de la reacción

**1.7.1. Parámetros cinéticos.** Los parámetros cinéticos son las constantes que aparecen en las expresiones de velocidad cinética y son necesarios para la descripción de esta y pueden verse afectados por la temperatura de reacción, la transferencia de masa e hidrodinámica<sup>101</sup>.

**1.7.2. Órdenes de reacción.** El orden de reacción se refiere a la dependencia del exponente de la concentración de cada reactivo, de la cual depende la velocidad de reacción. Por ejemplo, para una reacción de primer orden, la velocidad depende de la concentración de una sola especie. El orden de la reacción se determina experimentalmente y puede tomar un valor fraccional<sup>102</sup>.

**1.7.3. Ecuación de Arrhenius.** La relación entre la velocidad de la reacción con la temperatura se define por medio de la Ecuación de Arrhenius, la cual se describe en la Ecuación 3<sup>103</sup>.

---

<sup>100</sup> Ibid.7.3.4 Effect of concentration on rate

<sup>101</sup> ibid.

<sup>102</sup> BAGSHAW C.R. Order of Reaction. In: Roberts G.C.K. (eds) Encyclopedia of Biophysics..Springer. [En línea]. Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-16712-6. Disponible en: [https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-16712-6\\_575](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-16712-6_575)

<sup>103</sup> GREEN, Don W, et al. Op.Cit. 7.10 Determination of Mechanism and Kinetics.

### **Ecuación 3. Ecuación de Arrhenius**

$$k_i = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Fuente: GREEN, Don W and SOUTHARD, Marylee Z. 7.3 Basis Concepts.  
En: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th edition. New York: McGraw-Hill Education, 2019.

Donde

$k_i$  es la constante de velocidad específica,

$E$  es la energía de activación,

$A_0$  es el factor preexponencial

$R$  es la Constante Universal de los Gases ideales,

$T$  es la temperatura de reacción.

## 2.DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES DEL FAME CON LA COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES VEGETALES

En este capítulo, se mencionan algunos aceites vegetales, de primera y segunda generación, con diferente composición de ácidos grasos, utilizados como materias primas para la producción de biodiésel. Esto con el fin de determinar el efecto de la composición de los aceites sobre las propiedades del biodiésel como la densidad, viscosidad cinemática, poder calorífico, punto de inflamación, propiedades en frío y estabilidad oxidativa.

### 2.1.ACEITES VEGETALES PARA LA PRODUCCIÓN DE FAME

Las materias primas para la producción del FAME de primera generación son aceites vegetales que provienen de los cultivos agrícolas y cuya viabilidad económica dependerá de los recursos de producción de cada país y que no atenten a la seguridad alimentaria.

**2.1.1.Caracterización del aceite vegetal.** Las características del aceite de vegetal son determinantes para seleccionar el proceso de producción de biodiésel, si contiene una alta concentración de agua o AGL puede afectar el rendimiento del catalizador y la reacción<sup>104</sup>. Por consiguiente, se deben medir las cualidades del aceite para establecer su calidad, las principales características son:

**Densidad** es la relación de la masa de una grasa con su volumen a una temperatura determinada, se expresa como gramos por mililitro según NTC 336<sup>105</sup>.

**Índice de refracción:** es la resistencia de la luz al pasar a través de un medio líquido<sup>106</sup>. El índice de refracción del aceite se mide con un refractómetro Abbe según la norma NTC 289<sup>107</sup>. Este es un parámetro que se relaciona con el peso molecular, la longitud de la cadena de ácidos grasos y grado de insaturación, por lo que se considera una característica útil para estandarizar el producto<sup>108</sup>.

---

<sup>104</sup> FANGRUI, Ma, y MILFORD, Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. En: Bioresource Technology. Elsevier.1999

<sup>105</sup> INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Grasas y aceites animales y vegetales. Método de la determinación de la densidad (masa por volumen convencional). Bogotá: ICONTEC, 2016, NTC 336.

<sup>106</sup> VALANTINA, S. R.; KUMAR, V. M. y DEVASENA, T. Selected Rheological Characteristics and Physicochemical Properties of Vegetable Oil Affected by Heating. Taylor & Francis Ltd, 2016. 1852-1862

<sup>107</sup> INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de refracción. Bogotá: ICONTEC, 2019, NTC 289

<sup>108</sup> REZA, A et al. Physical properties of normal grade biodiesel and winter grade biodiesel. En: International journal of molecular sciences. Malaysia. 2010. 2(4). p.2100-2111. [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/ijms12042100>

**Punto de fusión:** es la temperatura a la cual un aceite pasa de estado sólido a líquido. Esta propiedad se obtiene al medir la temperatura en la cual una columna de grasa asciende en un tubo capilar de acuerdo con la NTC 213<sup>109</sup>.

**Índice de saponificación:** es una medida de los ácidos esterificados libres; se expresa como miligramos de hidróxido de potasio que se requiere para saponificar 1 g del producto ensayo, se valora según la NTC 335<sup>110</sup>. Se puede utilizar para determinar el porcentaje de éster, el cual es un indicativo del potencial de los aceites para formar ésteres<sup>111</sup>.

**Índice de acidez:** evalúa la presencia de AGL y productos de oxidación, los cuales se neutralizan con hidróxido de potasio. De acuerdo con la NTC 218<sup>112</sup>, el índice de acidez se define como miligramos de hidróxido de potasio en un gramo de aceite. Las altas concentraciones de AGL (superiores a 3 mgKOH/g) disminuye el rendimiento de la reacción de transesterificación, ya que durante la catálisis alcalina los AGL se pueden saponificar<sup>113</sup>, este parámetro también sirve como un indicador de la calidad del producto debido a que desempeña un papel importante en el porcentaje de FAME obtenido en el producto final<sup>114</sup>.

**Índice de yodo (IV):** mide la cantidad de ácidos grasos insaturados en el aceite, lo cual se logra al hacer reaccionar los dobles enlaces con un compuesto de yodo; el índice de yodo se expresa como el porcentaje de yodo absorbido por un gramo de aceite<sup>115</sup> y se mide de acuerdo con NTC 283<sup>116</sup>. Este parámetro es útil para determinar la capacidad oxidativa y estabilidad química; además de ser funcional para obtener el grado general de saturación del aceite, el cual influirá en el punto de nube y en la viscosidad<sup>117</sup>.

---

<sup>109</sup> INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del punto de fusión (punto de deslizamiento). Bogotá: ICONTEC, 2013, NTC 213

<sup>110</sup> INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de saponificación. Bogotá: ICONTEC, 2019, NTC 335

<sup>111</sup> CANESIN, Edmilson Antonio et al. Characterization of residual oils for biodiesel production. *Electron. J. Biotechnol.* [en línea]. 2014, vol.17, n.1 [citado 2020-07-12], pp.7-7. Disponible en: <[https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0717-](https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-)

<sup>112</sup> INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de acidez y la acidez. Bogotá: ICONTEC, 2011, NTC 218

<sup>113</sup> CANESIN, Edmilson Antonio et al. Op. Cit.

<sup>114</sup> CHAROENCHAITRAKOOL, M et al. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. En: *Fuel processing technology*. 2011. 92(1). p. 112-118. (12/07/2020). Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.012>

<sup>115</sup> VALANTINA, S. R.; KUMAR, V. M. y DEVASENA, T, Op. cit., p. 1852-1862

<sup>116</sup> INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de yodo. Bogotá: ICONTEC, 2019, NTC 283

<sup>117</sup> ABD-ELMONEM, S, et al. Physico-chemical properties of biodiesel manufactured from waste frying oil using domestic adsorbents. En: *Science and technology advanced materials*. 2015. p. 1-9. [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/034602>

Hoekman et al.<sup>118</sup>, relacionaron el índice de yodo (*IV*) con el promedio de insaturaciones (*AI*) presentes en los biodiésel de diferentes aceites vegetales, de acuerdo con la Ecuación 4, la cual tiene un coeficiente de correlación de 0.9484.

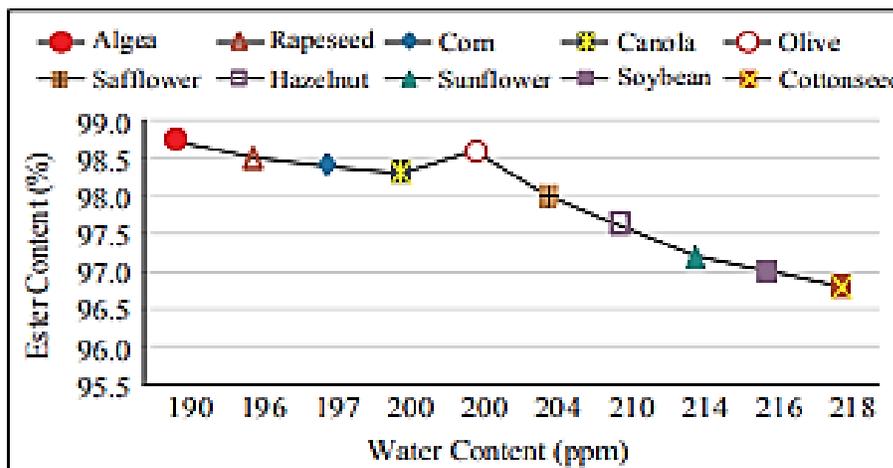
**Ecuación 4.** Relación índice de yodo con el promedio de insaturaciones

$$IV = 74.373 * AI + 12.71$$

Fuente: HOEKMAN, S. Kent, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 16, no. 1, p. 143-169

**Contenido de agua:** El agua presente en los aceites tiene un efecto negativo en la reacción de transesterificación, ya que el agua reduce la eficiencia de los catalizadores ácidos y alcalinos. El contenido de agua se calcula con la NTC 287<sup>119</sup>, y debe estar por debajo de 0.5% para obtener el mejor rendimiento de biodiésel<sup>120</sup>. En la Gráfica 6, se muestra como la concentración de ésteres desciende cuando se aumenta el contenido de agua en la materia prima.

**Gráfica 6.** Contenido de agua de materias primas para la producción del biodiésel



Fuente: YAŞAR, Fevzi. Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type. Fuel, 2020, 264,116817. ISSN 00162361

<sup>118</sup> HOEKMAN, S. Kent, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 16, no. 1, p. 143-169

<sup>119</sup> INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del contenido de humedad y material volátil. Bogotá: ICONTEC, 2018, NTC 287

<sup>120</sup> YAŞAR, Fevzi. Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type. Fuel, 2020, 264,116817. ISSN 00162361

**Índice de peróxidos:** indica la cantidad de oxígeno enlazado químicamente a un aceite o grasa en forma de peróxidos. Se expresa como miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo y se mide de acuerdo con la NTC 236<sup>121</sup>. La determinación de la presencia de peróxidos en los aceites ayuda a evaluar el nivel de degradación de los aceites, que ocurre principalmente por la exposición a altas temperaturas y que eventualmente puede afectar el rendimiento del éster. El nivel de oxidación se considera bajo cuando el índice de peróxidos está entre 1 y 5 meq O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>, moderado cuando está entre 5 y 10 meq O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> y alto cuando es superior a 10 meq O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup><sup>122</sup>.

**Composición de ácidos grasos:** la mayoría de los aceites están compuestos principalmente por triglicéridos, tres moléculas de ácidos grasos unidas a un glicerol y su determinación generalmente se realiza por cromatografía de gases. Los diferentes tipos de ácidos grasos se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Clasificación de los ácidos grasos

Nombre Común	Abreviatura	Principal Fuente	Estructura química
Butírico	C4:0	Grasa láctea	Saturados cadena corta
Caproico	C6:0		
Caprílico	C8:0	Grasa láctea, aceites de coco y palma	
Cáprico	C10:0		
Láurico	C12:0	Aceite de Coco y Palma	
Mirístico	C14:0	Grasa láctea, aceites de coco y palma	
Palmítico	C16:0	Mayoría de grasas y aceites	Saturados cadena larga
Esteárico	C18:0		
Araquídico	C20:0		
Palmitoleico	16:1Δ9C	Aceites marinos, macadamia, animales y vegetales	Mononinsaturados
Oleico	18:1Δ9C	Aceite de oliva, canola, girasol y cártamo	
Gadoleico	20:1Δ11C	Aceite de origen marino	
Erúcico	22:1Δ13C	Aceite de semilla de mostaza, colza	
Nervónico	24:1Δ15C	Aceite de origen marino	
Ácido linoleico	18:2n-6	Mayoría de aceites vegetales	Poliinsaturados
Ácido araquidónico	20:4n-6	Grasas animales, hígado, lípidos de huevo y pescado	

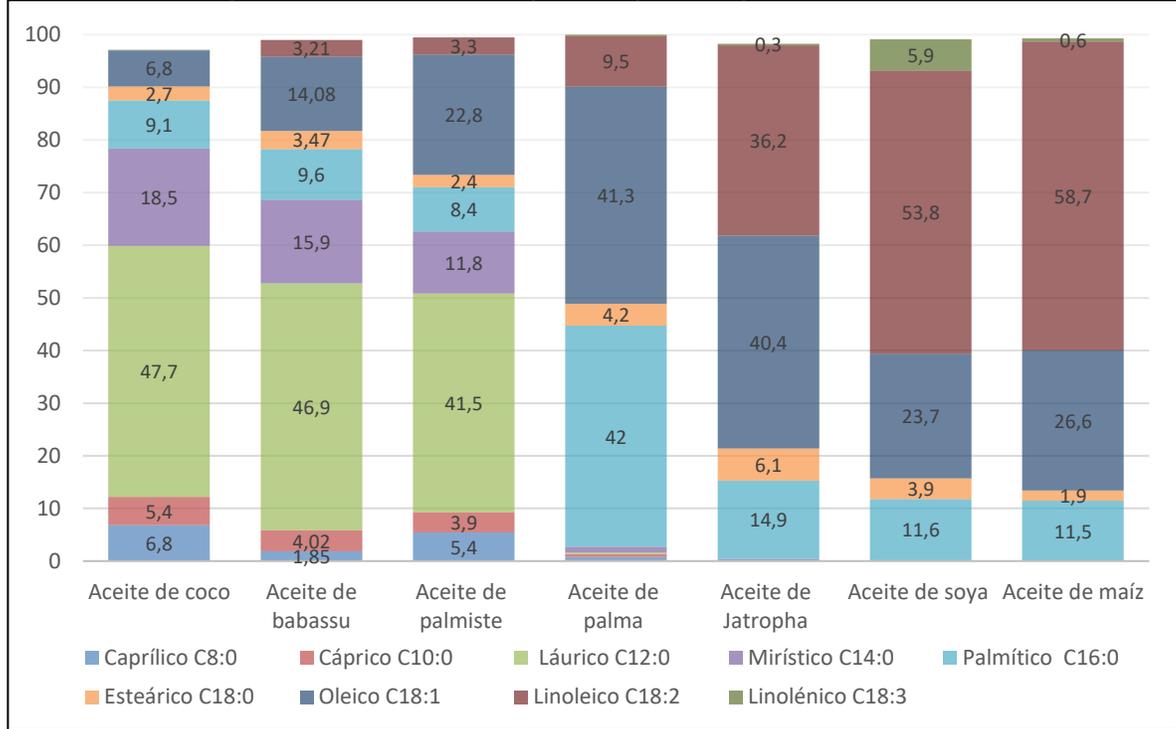
Fuente: FAO. Grasas y ácidos grasos en nutrición humana. (En línea). Ginebra. 2008. p.23-25. (07/07/2020). Disponible en: <http://www.fao.org/3/i1953s/i1953s.pdf> ISSN: 1014-2916

A continuación, se nombran algunas materias primas para la producción de biodiésel con diferente composición de ácidos grasos. En la Gráfica 7 se compara la composición de ácidos grasos de los aceites de coco, babassu, palma, palmiste, soya jatropha y maíz.

<sup>121</sup> INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de peróxidos. Bogotá: ICONTEC, 2011, NTC 236

<sup>122</sup> CANESIN, Edmilson Antonio et al. Op. Cit.

**Gráfica 7. Composición de materias primas para la producción del biodiésel**



Fuente: elaborado por el autor.

**2.1.2. Aceite de soja.** El aceite de soja es el segundo aceite vegetal más producido en el mundo después del aceite de palma con una producción mundial de 55.46 millones de toneladas en 2019<sup>123</sup> y es el aceite que más se utiliza para la producción de biodiésel. La ventaja de la semilla de soja frente a otras semillas oleosas, radica en que no requiere de fertilizantes nitrogenados para su cultivo, el cual es uno de los insumos más costosos en la producción agrícola<sup>124</sup>. El aceite de soja contiene ácido linoleico entre 50% y 60%, ácido oleico entre 20% y 30%, ácido palmítico entre 6% a 10% y ácido linolénico entre 5% a 11%<sup>125</sup>. El aceite de soja no es viable para la producción de biodiésel en Colombia, puesto que el 95% de la soja consumida del país se importa<sup>126</sup>.

<sup>123</sup> Production of major vegetable oils worldwide from 201 2/13 to 2019/2020, by type (in million metric tons) (En línea) (4/07/2020) Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/>

<sup>124</sup> KARMAKAR, Aninidita; KARMAKAR, Subrata and MUKHERJEE, Souti. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. Bioresource Technology. 2010, 101(19), 7201-7210. Disponible en 10.1016/j.biortech.2010.04.079 ISSN: 09608524

<sup>125</sup> SINGH, Digambar, et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. 2020.

<sup>126</sup> EDITORIAL LA REPÚBLICA S.A.S. "En Colombia hay esfuerzos para promover la producción de soja". [Consultado el Jul 4,2020]. Disponible en: <https://www.agronegocios.co/agricultura/hay-esfuerzos-para-promover-la-soya-2621739>

**2.1.3. Aceite de jatropha.** El aceite de *jatropha curcas* es un material con gran viabilidad para la producción de biodiésel en los países tropicales y subtropicales. Debido a que la planta crece en zonas áridas y semiáridas, requiere pocos nutrientes, es resistente a las plagas y tiene una vida productiva entre 30 y 50 años<sup>127</sup>. Además, el aceite de jatropha es un triglicérido no combustible y el contenido en las semillas varía entre 30% a 40 % del peso; su composición de ácidos grasos es oleico entre 34.3% a 44.7%, linoleico entre 31.4% a 43.2%, palmítico entre 13.6%-15.1% y esteárico entre 7.1% a 7.4%<sup>128</sup>. El biodiésel de aceite de jatropha tiene características similares al diésel, pero enfrenta problemas por la alta viscosidad lo cual es causado por su alto peso molecular<sup>129</sup>.

**2.1.4. Aceite de palma y aceite de palmiste.** Aceite de palma y el aceite de palmiste se produce de la palma *Elaeis Guineensis*, el primero se extrae del mesocarpio del fruto y el segundo de la semilla. Uno de los beneficios de estas materias primas es el alto rendimiento de aceite por hectárea, lo cual la hace rentable su producción en comparación con otros aceites comestibles<sup>130</sup>.

A pesar de que los dos aceites provienen de la misma planta poseen diferentes características. El aceite de palma está constituido por ácidos grasos insaturados como el oleico en (36% a 44%) y linoleico (9% a 12%), ácidos saturados como el palmítico en (39.3% a 47.5%) y esteárico (3.5% a 6%)<sup>131</sup>. Por otra parte, el aceite de palmiste posee propiedades similares al aceite de coco, ya que contiene un alto porcentaje de ácidos grasos saturados de cadena corta, ácido láurico (48%) y ácido mirístico (16%), lo cual le proporciona un punto de fusión bajo y le da estabilidad oxidativa<sup>132</sup>. En Colombia, se producen alrededor de 1.6 millones de toneladas al año de aceite de palma y 131 mil toneladas de aceite de palmiste y se destina 431 mil toneladas de aceite de palma para la industria del biodiésel, siendo esta la principal materia prima del país<sup>133</sup>.

---

<sup>127</sup> SINGH, Digambar, et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. Op.cit

<sup>128</sup> REKSOWARDOJO, Iman K., et al. Performance and Exhaust Gas Emissions of Using Biodiesel Fuel from Physic Nut (*Jatropha Curcas* L.) Oil on a Direct Injection Diesel Engine (DI). (2007-07-23). SAE International, 2007.

<sup>129</sup> ONG, H. C., et al. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. 2011. 3501-3515

<sup>130</sup> SINGH, Digambar, et al. Op. Cit.

<sup>131</sup> RINCÓN M., S. M., & MARTÍNEZ C., D. M. Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. Revista Palmas. [En línea] 2009, 30(2), 11-24. Disponible en: <https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1432>

<sup>132</sup> PANTZARIS, T P and JAAFFARAHMAD, MOHD. Propiedades y usos del aceite de palmiste. Palmas, 2002, 23(3).46-58

<sup>133</sup> FEDEPALMA. Op.Cit., pp.50-52

**2.1.5. Aceite de coco.** El coco se cosecha ampliamente en zonas costeras tropicales, de la palma *Cocos nucifera* L. El aceite de coco se extrae de la pulpa seca o copra; está compuesto principalmente por ácido láurico (51%), ácido mirístico (18.5%) y ácido palmítico (8%) y el 90% de sus ácidos grasos son saturados<sup>134</sup>. Se ha demostrado que las mezclas entre biodiésel de aceite de coco y diésel son más limpias que el solo el diésel, ya que produce menos emisiones de material particulado, hollín y monóxido de carbono<sup>135</sup>. Además, las mezclas hasta el 30% muestran características similares de lubricidad y desgaste al biodiésel<sup>136</sup>.

**2.1.6. Aceite de maíz.** Actualmente, el maíz no se considera como una materia prima viable para la producción de biodiésel a pesar de que es cultivada en todo el mundo, esto se debe a que es considerada una de las principales fuentes alimenticias de los países desarrollados y tiene un precio alto. El aceite de maíz se extrae principalmente del germen (porción del grano) del maíz y se compone principalmente por ácidos linoleico (60%), palmítico (11.67%), oleico (25.16%)<sup>137</sup>. El aceite de maíz se estudia como posible materia prima del biocombustible porque en los procesos de producción de etanol por fermentación se puede extraer fácilmente el aceite<sup>138</sup>.

**2.1.7. Aceite de babassu.** El aceite de babassu se extrae de la nuez de la palmera *Orbignya phalerata* que se encuentra principalmente en Brasil y Colombia. El biodiésel de aceite de babassu posee gran estabilidad oxidativa debido a su composición química, ya que contiene un alto porcentaje de ácidos grasos saturados (91%), compuestos principalmente de ácido láurico (48%), ácido mirístico (16%), ácido palmítico (16%) y ácido oleico (14%)<sup>139</sup>.

En la Tabla 5 se comparan seis aceites con diferente composición y algunas propiedades del biodiésel, donde el aceite de coco y palmiste están compuestos principalmente por ácidos grasos saturados y de cadena corta, mientras que los aceites de palma, soya, jatropha y maíz presentan altas insaturaciones.

---

<sup>134</sup> JAYADAS, N. H., Y NAIR, K. P. Coconut oil as base oil for industrial lubricants—evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties.[in line] Tribology International, 2006, 39(9), 873–878 2. Disponible en: doi:10.1016/j.triboint.2005.06.006

<sup>135</sup> MD A. HOSSAIN, et al. Biodiesel From Coconut Oil: A Renewable Alternative Fuel For Diesel Engine. World Academy of Science, Engineering and Technology. 2012, 68(8). 1289-1293

<sup>136</sup> SATYANARAYANA, M. MURALEEDHARAN, C. A comparative study of vegetable oil methyl esters (biodiesels). Energy. 2011, 36(4). 2129-2137. Disponible en: 10.1016/j.energy.2010.09.050. ISSN 03605442

<sup>137</sup> VELJKOVIĆ, Vlada B et al. Biodiesel production from corn oil: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018, 91. 531-548. ISSN 13640321

<sup>138</sup> KARMAKAR, Anindita; KARMAKAR, Subrata and MUKHERJEE, Souti. Op. Cit.

<sup>139</sup> SILVA, F. C. et al. Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends. Eclét. Quím. [en línea]. 2010, 35(1). [Consultado 13 julio 2020], pp.47-54. En: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0100-46702010000100006&lng=en&nrm=iso>. ISSN 0100-4670.

**Tabla 5.** Comparación de aceites vegetales y propiedades del biodiésel.

Aceite vegetal		Aceite de coco	Aceite de babassu	Aceite de palmiste	Aceite de palma	Aceite de Jatropha	Aceite de soya	Aceite de maíz
<b>Composición de Ácidos Grasos (%)</b>								
Caprílico	C8:0	6.8	1.85	5.4	0.8			
Cáprico	C10:0	5.4	4.02	3.9	0.5			
Láurico	C12:0	47.7	46.9	41.5	0.3	0.1	0.1	
Mirístico	C14:0	18.5	15.9	11.8	1.1	0.3	0.1	
Palmítico	C16:0	9.1	9.6	8.4	42.5	14.9	11.6	11.5
Esteárico	C18:0	2.7	3.47	2.4	4.2	6.1	3.9	1.9
Oleico	C18:1	6.8	14.08	22.8	41.3	40.4	23.7	26.6
Linoleico	C18:2	0	3.21	3.3	9.5	36.2	53.8	58.7
Linolénico	C18:3	0.1			0.3	0.3	5.9	0.6
Índice de yodo		18.5	18.8	21	54	109.5	125.5	101
<b>Biodiésel</b>								
<b>Propiedad</b>	<b>Unidad</b>							
Viscosidad cinemática	a 40°C mm <sup>2</sup> /s	2.75	3.6	3.7	4.61	4.75	4.26	4.19
Punto de nube	°C	-3	4	6	14	5	0	-3
Punto de fluidez	°C	-9	-6	2	13	0	-4	-2
POFF	°C	-5	-6	-5	9	-	-4	-8
Punto de inflamación	°C	113	127	160	163	152	159	171
Número de cetano		59.3	63.3	-	61.9	55.7	51.3	55.7
Densidad a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	920	871.5	871	864.42	879.5	913.8	-
Poder calorífico bajo	MJ/kg	35.2	34.6	34.89	37.3	37.7	37	39.9
Poder calorífico alto	MJ/kg	38.1	38.8	37.57	40.6	40.7	39.7	43.1
Promedio del largo de cadena		13.4	14.2	14.5	17.2	18.3	17.9	17.8
Promedio de insaturación		0.078	0.08	0.11	0.55	1.30	1.51	1.19

Fuente: Elaboración propia, con base en: ATABANI, A. E., et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. 2012. 2081. Hoekman, S. Kent et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012,16(1)143-169. Mosarof, M. H. et al. Implementation of palm biodiesel based on economic aspects, performance, emission, and wear characteristics. Energy Conversion and Management. 2015, 105.617-629

## 2.2.RELACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL FAME CON LA COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

Las características fisicoquímicas del biodiésel cambian de acuerdo con la composición de ácidos grasos de los aceites empleados en su producción. Por ende, fue necesario estandarizar la calidad del biocombustible con el fin de garantizar el rendimiento de los motores<sup>140</sup> y conocer el efecto que tiene la estructura de ácidos grasos en diferentes propiedades.

Algunas propiedades del biodiésel son la densidad, poder calorífico, número de cetano, viscosidad cinemática, punto de nube y fluidez, contenido de cenizas, punto de inflamación, contenido de glicerina, estabilidad oxidativa entre otras. A continuación, se mencionan algunas propiedades generales.

**2.2.1.Densidad.** La densidad es la comparación entre la densidad del biodiésel y la densidad del agua a una temperatura determinada, es medida de acuerdo con la NTC 236 y ASTM D1298<sup>141</sup>. La densidad es una propiedad que tiene gran relevancia en el diseño y el rendimiento de los motores, puesto que afecta la cantidad de energía y la relación aire-combustible en la cámara de combustión. En general, las densidades de los biodiésel son ligeramente más altas que el diésel, al incrementar el nivel de las mezclas de biodiésel aumenta la densidad de la mezcla<sup>142</sup>.

La densidad del biodiésel se ve fuertemente afectada por el grado de insaturación y la longitud de cadena (véase la Gráfica 8). A medida que se incrementa la insaturación causa una densidad mayor<sup>143</sup>; lo cual se observa al comparar los biodiésel con longitud de cadena similar con diferente grado de insaturación como son de aceite de palma, jatropha y soya que poseen un grado de insaturación (IV) de 54, 109.5 y 125.5, obtienen como valores de densidad 864.42, 879.5 y 913.8 kg/m<sup>3</sup> respectivamente. Adicionalmente, al incrementarse el número de carbonos se disminuye la densidad<sup>144</sup>; lo anterior, se evidencia al confrontar los biodiésel de alto grado de saturación como de aceite de coco, babassu, palmiste y palma que tienen longitud de cadena promedio de 13.4, 14.2, 14.5 y 17.2, y sus densidades son 920, 871.5, 871 y 864.4 kg/m<sup>3</sup> respectivamente.

---

<sup>140</sup> BALAT, Mustafa and BALAT, Havva. Progress in biodiesel processing. 2010. En: APPLIED ENERGY. vol. 87, p. 1815-1835

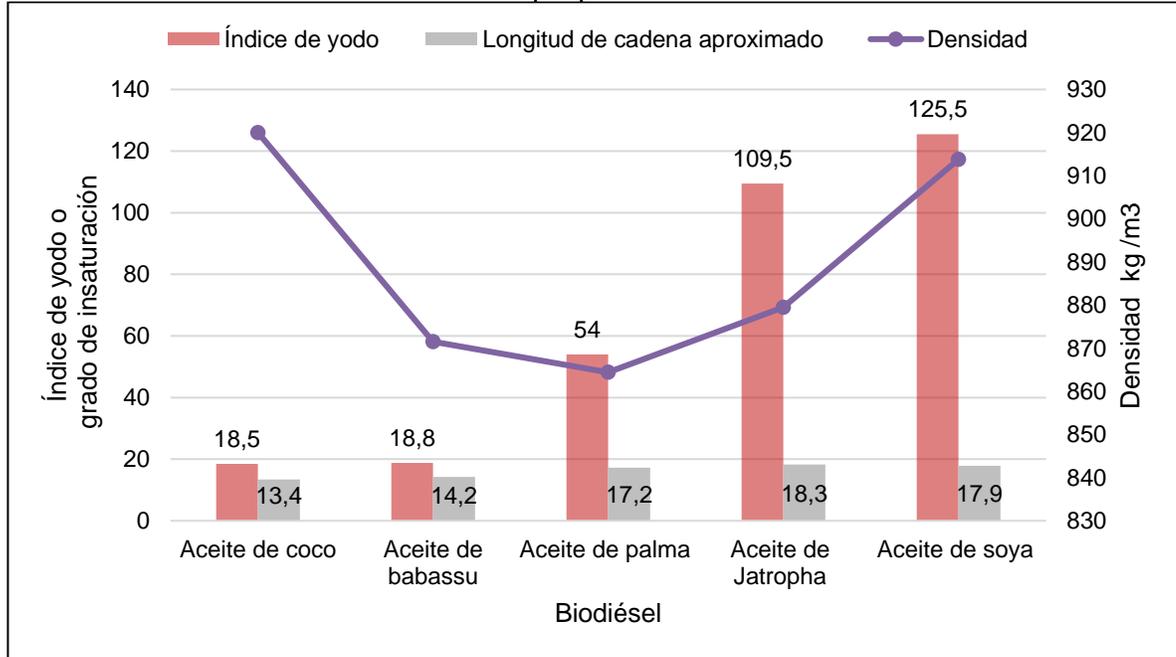
<sup>141</sup> ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. ASTM D1298.2017

<sup>142</sup> HOEKMAN, S. Kent, et al. Op. Cit. p. 143-169

<sup>143</sup> REFAAT AA. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. .International Journal of Environmental Science and Technology (En línea). 2009; 6 (4):677–694 (consultado 6, julio,2020). ISSN 1735-1472. Disponible en: <http://www.bioline.org.br/request?st09075>

<sup>144</sup> Ibid.

**Gráfica 8.** Densidad del biodiésel vs propiedades de los aceites



Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con la norma colombiana NTC 5444, la densidad del biodiésel debe estar entre 860 a 900 kg/m<sup>3</sup>, es decir los biodiésel de aceites de coco y soya están fuera de los límites establecidos.

HOEKMAN et al.,<sup>145</sup> hallaron la correlación de la gravedad específica del biodiésel ( $\delta$ ) con el promedio de insaturaciones ( $AI$ ) presentes en el aceite, cuyo coeficiente de correlación fue 0.6644 y el cual se expresa en la Ecuación 5.

**Ecuación 5.** Relación de la gravedad específica con el promedio de insaturaciones

$$\delta = 0.055 * AI + 0.8726$$

Fuente: HOEKMAN, S. Kent, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 16, no. 1, p. 143-169

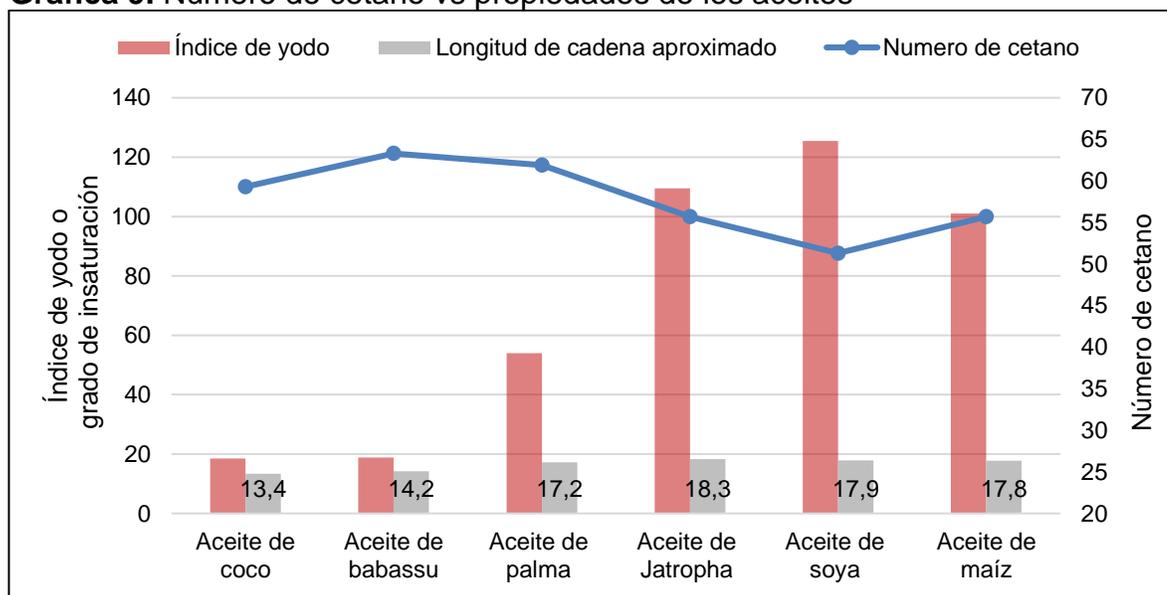
**2.2.2. Número de cetano.** El número de cetano muestra la habilidad de ignición del combustible y se establece de acuerdo con la ASTM D 613. Un valor alto del número de cetano indica un menor tiempo entre la ignición del combustible y la inyección en la cámara de combustión<sup>146</sup>.

<sup>145</sup> HOEKMAN, S. Kent, et al. Op. Cit. p. 143-169

<sup>146</sup> ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil. ASTM D613. 2018

El biodiésel producido por materias primas saturadas como palma, babassu y coco, poseen un número de cetano de 61.9, 63.3 y 59.3, respectivamente, mientras que los aceites de jatropha, soya, y maíz<sup>147</sup> al ser insaturados muestran valores de cetano de 55.7, 51.3 y 55.7, respectivamente, tal como muestra la Gráfica 9. De acuerdo con los valores comparados, los aceites saturados presentan un menor tiempo de ignición por lo que son mejores en cuanto a la calidad de combustión, sin embargo, todos los aceites estudiados cumplen tanto con la ASTM D 6751-19 como la NTC 5444, donde su número de cetano no debe ser mayor a 47.

**Gráfica 9.** Número de cetano vs propiedades de los aceites



Fuente: Elaboración propia.

En la Ecuación 6 se muestra la correlación del número de cetano ( $NC$ ) del biodiésel con el promedio de insaturaciones ( $AI$ ) presentes en el aceite, cuyo coeficiente es 0.8049<sup>148</sup>.

**Ecuación 6.** Relación del número de cetano con el promedio de insaturaciones

$$NC = -6.6684 * AI + 62.876$$

Fuente: HOEKMAN, S. Kent, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 16, no. 1, p. 143-169.

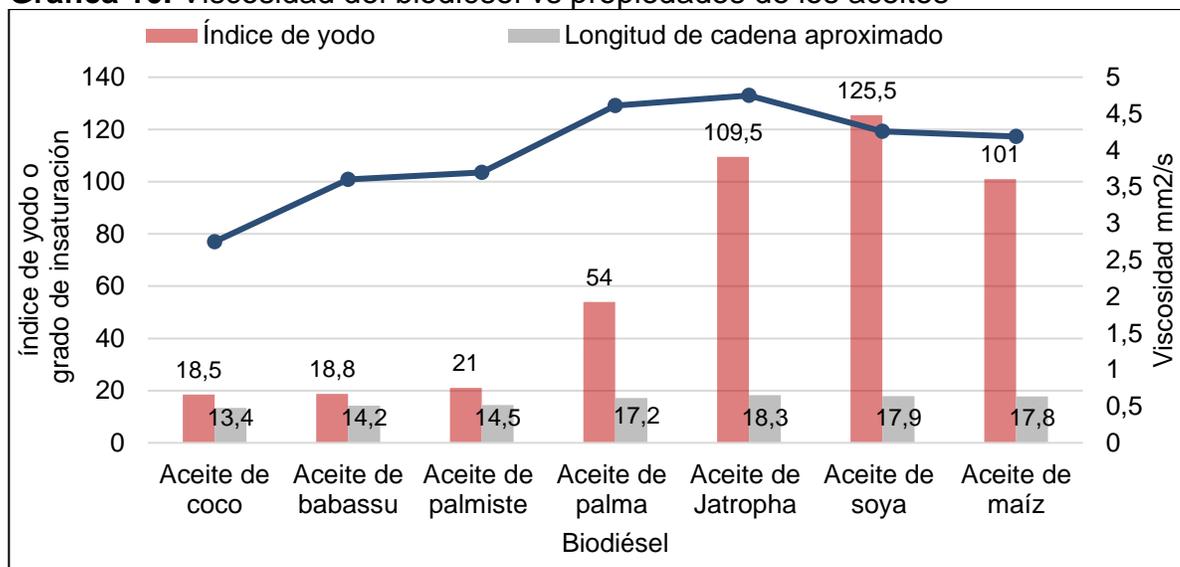
<sup>147</sup> HOEKMAN, S. Kent, et al. Op. Cit., p. 143-169.

<sup>148</sup> *Ibid.*

**2.2.3. Viscosidad cinemática.** La viscosidad se determina con la ASTM D445<sup>149</sup> e indica la capacidad del biodiésel para fluir. La viscosidad juega un papel importante en la penetración y atomización del combustible dentro de la cámara de combustión. Por otra parte, la viscosidad del biodiésel tiende a ser mayor que el diésel porque tiene mayor masa molar<sup>150</sup>.

Rodrigues et al.,<sup>151</sup> determinaron que la viscosidad cinemática del biodiésel aumenta a medida que las cadenas de ácidos grasos de los ésteres se incrementan. Este comportamiento se observa al comparar los biodiésel compuestos por cadenas cortas (aceite de coco, babassu y palmiste) que presentan viscosidades bajas entre 2.75 y 2.94 mm<sup>2</sup>/s con respecto a los otros biodiésel que presentan viscosidades entre 4.19 a 4.75 mm<sup>2</sup>/s. Por otra parte, se muestra que los aceites con mayor grado de insaturaciones presentan menores viscosidades, como por ejemplo el biodiésel de maíz posee un valor IV de 101 y tiene una viscosidad de 4.19 mm<sup>2</sup>/s, mientras que el biodiésel de palma tiene IV de 54 y una viscosidad de 4.61 mm<sup>2</sup>/s, siendo mayor la viscosidad del biodiésel de palma (Gráfica 10)

**Gráfica 10.** Viscosidad del biodiésel vs propiedades de los aceites



Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con la ASTM 6751 y NTC 5444, la viscosidad cinemática debe estar entre 1.9 a 6.0 mm<sup>2</sup>/s, por lo tanto, todos los biodiésel cumplen con las especificaciones.

<sup>149</sup> ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM D445.2019

<sup>150</sup> SINGH, Digambar, et al. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. En: FUEL. Oct 1. vol. 253, p. 66

<sup>151</sup> RODRIGUES, Jorge De A. et al. Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters. Journal of the American Oil Chemists' Society.206, 83(4).353-357. 10.1007/s11746-006-1212-0

En la Ecuación 7 se observa la relación de la viscosidad cinemática ( $v_c$ ) del biodiésel con el promedio de insaturaciones ( $AI$ ) presentes en el aceite, cuyo coeficiente de correlación es 0.6704<sup>152</sup>.

**Ecuación 7.** Relación de la viscosidad con el promedio de insaturaciones

$$v_c = -0.6316 * AI + 5.2065$$

Fuente: HOEKMAN, S. Kent, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 16, no. 1, p. 143-169

Por otro lado, Demirbas<sup>153</sup> planteó una relación entre la viscosidad cinemática ( $v_c$ ) y la densidad ( $\rho$ ) del biodiésel con un coeficiente de correlación de 0.9902, la cual se muestra en la Ecuación 8.

**Ecuación 8.** Relación de la viscosidad con la densidad del biodiésel

$$v_c = -16.1555 * \rho + 930.78$$

Fuente: DEMIRBAS, Ayhan. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel.2008, 87(8-9). P 1743-1748.ISSN 00162361.

**2.2.4.Punto de inflamación.** El punto de inflamación es la temperatura en la cual un combustible se enciende cuando es expuesto a una llama. Se determina por los métodos de copa abierta Cleveland (ASTM D92)<sup>154</sup> y copa cerrada por Pensky. Martens (ASTM D93)<sup>155</sup>. El punto de inflamación del biodiésel es mayor que el combustible fósil diésel, debido a que el punto de inflamación varía inversamente a la volatilidad del combustible<sup>156</sup>. De igual forma, se observa en la Gráfica 11 que el punto de inflamación para el biodiésel proveniente de los aceites de coco y babassu con un valor de 113°C y 127°C, respectivamente, poseen los menores puntos de inflamación en comparación con los otros biocombustibles, eso se espera ya que su composición incluye más componentes ligeros (menores a C14). Sin embargo, el aceite de palma, a pesar de poseer una cadena corta, presenta un punto de inflamación de 160°C, 8°C y 1°C superior a los aceites de jatropha y soya, los cuales poseen las cadenas largas con los valores más altos.

---

<sup>152</sup> *Ibíd.*

<sup>153</sup> DEMIRBAS, Ayhan. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel.2008, 87(8-9). P 1743-1748.ISSN 00162361

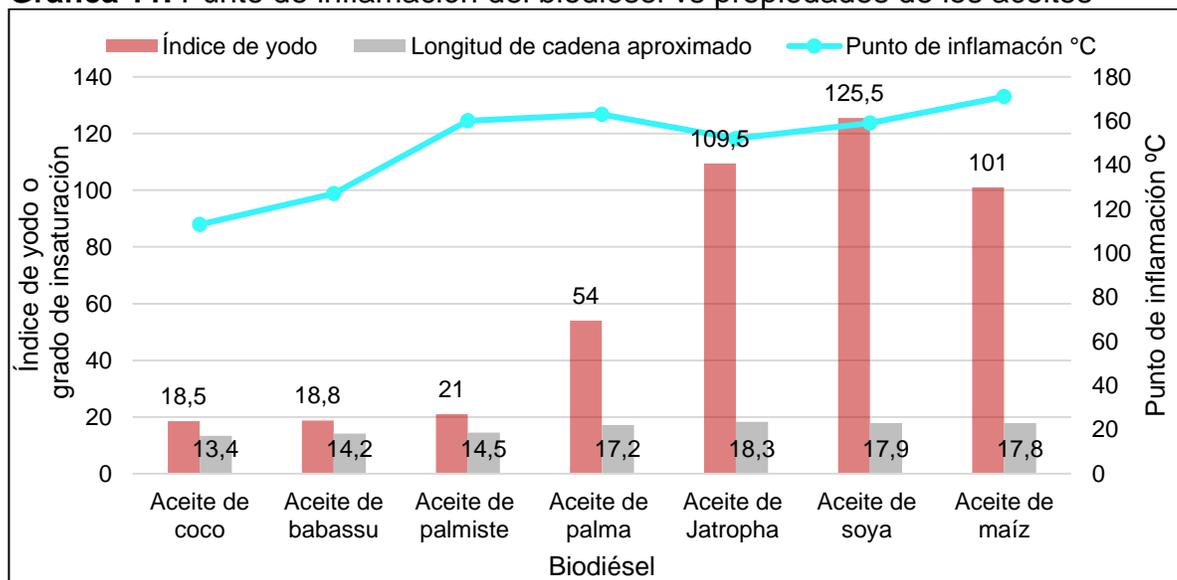
<sup>154</sup> ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Methods for Flash Point by Cleveland Open Cup Tester. ASTM D92. 2018

<sup>155</sup> ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. ASTM D93. 2019

<sup>156</sup> ATABANI, A. E., et al. Op. Cit., p. 2081

De acuerdo con los valores de punto de inflamación pertenecientes a los diferentes aceites, todos éstos cumplen con el mínimo (93°C) propuesto por la ASTM D 6751-19; sin embargo, el aceite de coco, según la NTC 5444 no cumple con el mínimo establecido (120°C).

**Gráfica 11.** Punto de inflamación del biodiésel vs propiedades de los aceites



Fuente: Elaboración propia.

Demirbas<sup>157</sup> planteó la relación entre el punto de inflamación ( $FP$ ) y la viscosidad ( $v_c$ ) del biodiésel la cual se muestra en la Ecuación 9, la cual tiene un coeficiente de correlación de 0.9819. También determinó la relación entre el punto de inflamación ( $FP$ ) y el poder calorífico alto ( $HHV$ ), el cual se describe en la Ecuación 10 y cuyo coeficiente de correlación es 0.9530.

**Ecuación 9.** Relación de la viscosidad con el punto de inflamación del biodiésel.

$$v_c = 22.981 * FP + 346.79$$

Fuente: DEMIRBAS, Ayhan. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel.2008, 87(8-9). P 1743-1748.ISSN 00162361.

**Ecuación 10.** Relación de la viscosidad con el poder calorífico alto del biodiésel

$$HHV = 0.021 * FP + 32.12$$

Fuente: DEMIRBAS, Ayhan. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel.2008, 87(8-9). P 1743-1748.ISSN 00162361.

<sup>157</sup> DEMIRBAS, Ayhan. Op. Cit., p. 1743-1748

**2.2.5. Propiedades de flujo frío.** Las propiedades de flujo frío del biodiésel están relacionadas con los puntos de fusión de los componentes y solubilidad del combustible. Los componentes del biodiésel tienen un mayor punto de fusión que el diésel, es decir, los componentes tenderán a cristalizarse y a precipitarse a mayores temperaturas, especialmente los ésteres de ácidos grasos saturados de cadena larga. Las propiedades de flujo frío que se caracterizan son punto de nube (PN), punto de fluidez (PF) y punto de obstrucción de filtros en frío (POFF)<sup>158</sup>.

Punto de nube es la temperatura a la cual se hacen visibles los cristales en el combustible al enfriar gradualmente, se mide acorde a la ASTM D2500<sup>159</sup>. El punto de fluidez es la temperatura más baja a la que un combustible puede mantener su fluidez o capacidad de ser bombeado, se valora conforme con ASTM D 97<sup>160</sup>. El POFF se define como la temperatura más baja a la cual un volumen dado de combustible no pasa a través de un dispositivo de filtración estandarizado en un tiempo específico, cuando el combustible es enfriado bajo las condiciones expresadas en la ASTM 6371<sup>161</sup>.

Las propiedades de flujo frío se reducen por insaturación de los ésteres de ácidos grasos y en presencia de ramificaciones, esto se debe a que los dobles enlaces interrumpen el estrechamiento de las moléculas y las ramificaciones inhiben la atracción intramolecular<sup>162</sup>. Este comportamiento se observa al comparar los biodiésel de longitud de cadena larga con diferentes grados de insaturación, aceite de palma, jatropha, soya y maíz, donde el biodiésel de aceite de palma al tener la mayor saturación tiene los mayores valores de PN, PF y POFF, cuyos valores son 14°C, 13°C y 9°C respectivamente (Gráfica 12).

Por otra parte, al comparar los aceites saturados con diferente longitud de cadena, aceite de coco, babassu, palmiste y palma, se establece que las propiedades en frío serán mayores a medida que aumenta la longitud de cadena, donde el biodiésel de coco al tener una cadena promedio de 13.4 posee los valores más bajos de propiedades de frío cuyos valores de PN es -3°C, PF es -9 °C y POFF es -5 °C y nuevamente el biodiésel de aceite de palma es el que tiene mayores valores (Gráfica 12).

---

<sup>158</sup> VAN GERPEN, J. H. and HE, B. B. 14 - Biodiesel and renewable diesel production methods. Woodhead Publishing, 2014. 441-475

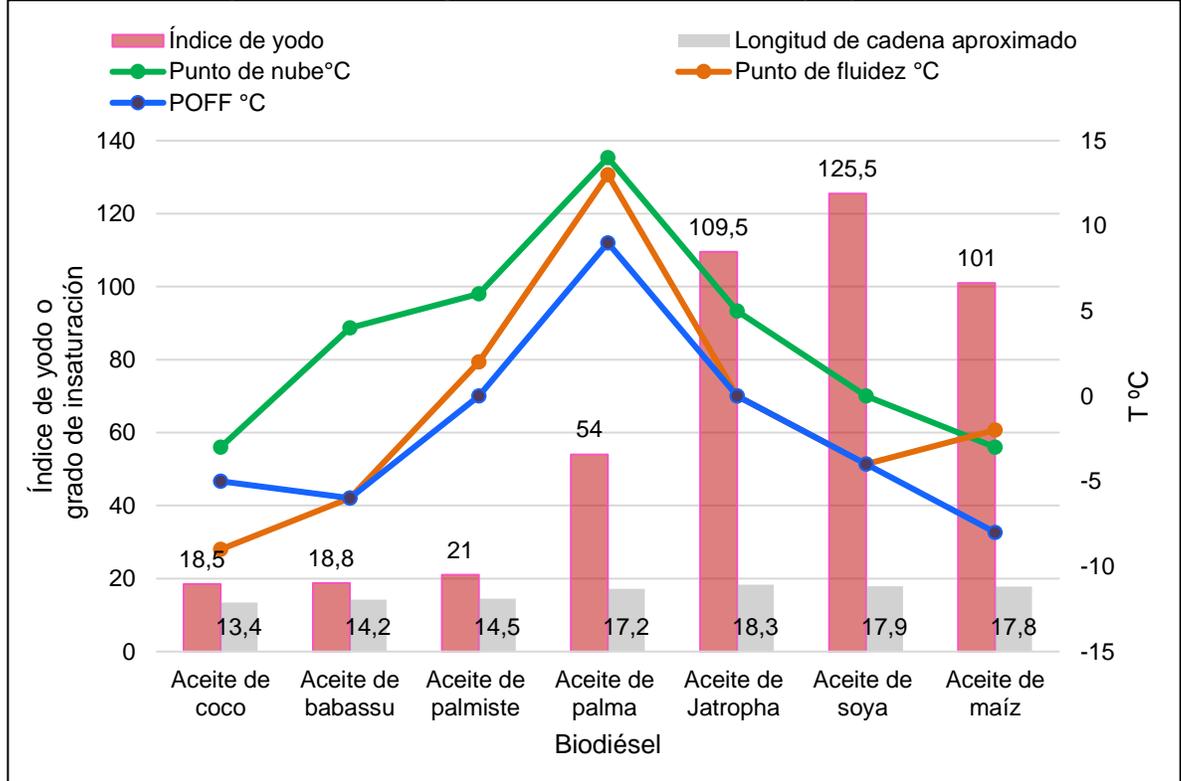
<sup>159</sup> ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels. ASTM D2500. 2017.

<sup>160</sup> ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. ASTM D97. 2017

<sup>161</sup> ASTM INTERNATIONAL Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels. ASTM D6371. 2017

<sup>162</sup> HOEKMAN, S. Kent, et al. Op. Cit., p. 143-169.

**Gráfica 12.** Propiedades de flujo frío de los biodiésel vs propiedades de los aceites



Fuente: Elaboración propia.

En la Ecuación 11 se observa la relación del punto de nube (*PN*) del biodiésel con el promedio de insaturaciones (*AI*) presentes en el aceite, cuyo coeficiente de correlación es 0.6809<sup>163</sup>.

**Ecuación 11.** Relación del punto de nube con el promedio de insaturaciones

$$PN = -13.356 * AI + 19.994$$

Fuente: HOEKMAN, S. Kent, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 16, no. 1, p. 143-169

**2.2.6. Poder calorífico.** Valora la energía liberada cuando se quema una unidad de combustible. El diésel tendrá un mayor poder calorífico que el biodiésel; esto se debe a que el biodiésel contiene oxígeno lo que limita la liberación de energía y afectara la combustión interna en el motor. A mayor poder calorífico será ventajoso para un motor de combustión interna<sup>164</sup>.

<sup>163</sup> *Ibíd.*

<sup>164</sup> SINGH, Digambar, et al. *Op. Cit.*, p. 67

Demirbas<sup>165</sup>, estableció que el poder calorífico se incrementa a medida que se extiende la cadena de carbonos de los ácidos grasos, a causa de la disminución de la fracción de oxígeno. Esta conducta se aprecia al comparar el poder calorífico alto de los biodiésel con composición mayor a C16, de maíz, soya, palma y jatropa (43.1 MJ/kg, 40.7 MJ/kg, 39.7 MJ/kg y 40.6 MJ/kg) con el biodiésel con composición menor a C14, palmiste, babassu y coco (37.5 MJ/kg, 38.8 MJ/kg y 38.1 MJ/kg), Gráfica 13. De acuerdo con el valor establecido del poder calorífico inferior y superior del diésel, cuyos valores, son 43 MJ/kg y 46 MJ/kg, respectivamente, se puede decir que el poder calorífico alto del aceite de maíz es el más cercano al valor inferior del diésel.

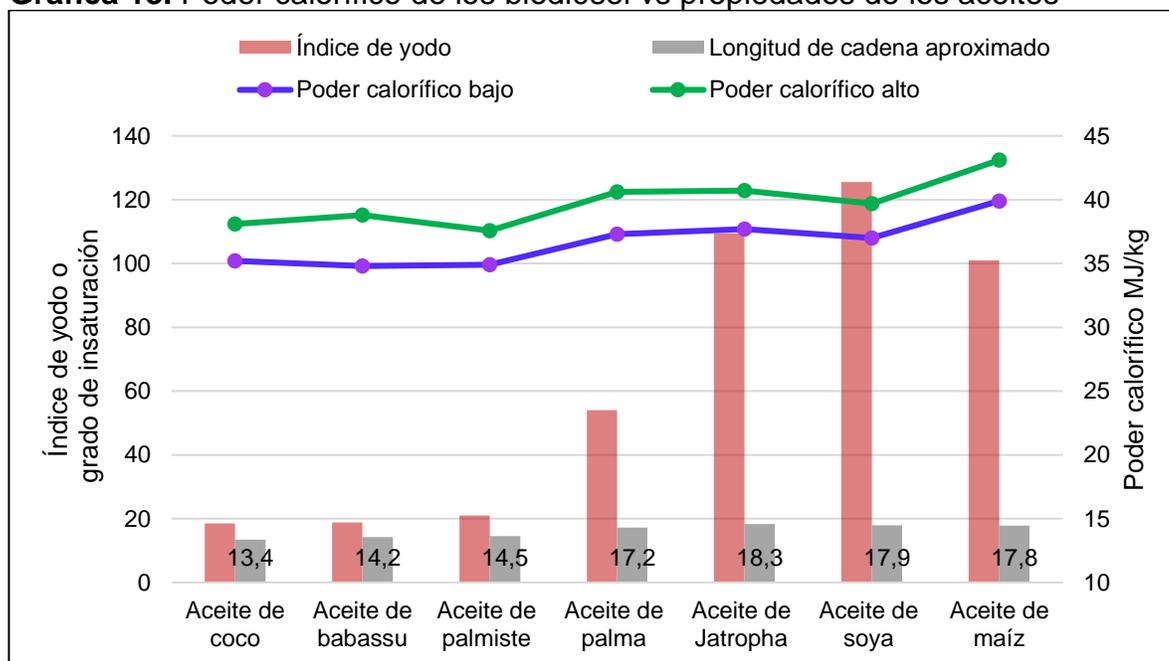
La relación del poder calorífico alto ( $HHV$ ) del biodiésel con la función de la viscosidad cinemática ( $V_c$ ) está determinada por la Ecuación 12 y tiene un coeficiente de correlación es de 0.9677<sup>166</sup>.

**Ecuación 12.** Relación el poder calorífico alto con la viscosidad cinemática del biodiesel.

$$HHV = 0.4625 * V_c + 39.450$$

Fuente: DEMIRBAS, Ayhan. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel.2008, 87(8-9). P 1743-1748.ISSN 00162361

**Gráfica 13.** Poder calorífico de los biodiésel vs propiedades de los aceites



Fuente: Elaboración propia.

<sup>165</sup> DEMIRBAS, Ayhan. Op. Cit., p. 1743-1748

<sup>166</sup> Ibid.

**2.2.7. Estabilidad oxidativa.** La estabilidad oxidativa mide el nivel de reacción del biodiésel con el aire y el grado de oxidación. Los biodiésel son más susceptibles a la oxidación por su composición química en comparación con el diésel. La oxidación ocurre por la presencia de cadenas de ácidos grasos insaturados o dobles enlaces presentes en la molécula que reacciona con el oxígeno del aire, generando inestabilidad en los combustibles<sup>167</sup>. Los compuestos oxidados pueden polimerizarse con otros radicales libres, formando sedimentos y gomas insolubles que se depositan en los sistemas de inyección y cámaras de combustión<sup>168</sup>. Los biodiésel de aceite de soya y maíz tienen un alto contenido de ácidos linoleico y linolénico lo que los hace más susceptibles a la oxidación. Por lo contrario, los biodiésel que poseen mayor estabilidad son el de coco, babassu y palmiste, ya que se componen principalmente de ácidos grasos saturados, láurico y mirístico.

**2.2.8. Normas de estandarización del biodiésel.** Debido a que la composición de las materias primas afecta las propiedades del biodiésel, se han establecido diferentes estándares de calidad del biodiésel, con el fin de garantizar el buen funcionamiento en los motores. Las especificaciones del biodiésel varían en cada país, por ejemplo, EEUU adopta la norma ASTM D6751 y en el caso de Colombia es NTC 5444. En la Tabla 6, se comparan las dos normas antes mencionadas.

**Tabla 6.** Especificaciones del biodiésel.

Propiedad	Unidad	ASTM D6751	NTC 5444	Método de ensayo
Densidad a 15°C	kg/m <sup>3</sup>		860-900	ASTM D4052
Número de cetano	Cetanos	47 mín.	47 mín.	ASTM D613
Viscosidad a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	1.6-6.0	1.6-6.0	ASTM D445
Contenido de agua	mg/kg	0.050 máx.	500 máx.	ASTM E203
Punto de inflamación	°C	93 mín.	120 mín.	ASTM D93
Estabilidad a la oxidación	Horas	3 mín.	6 mín.	EN 14112
Estabilidad térmica	%Reflectancia		70% mín.	ASTM D6468
Índice de acidez	mg de KOH/g	0.5 máx.	0.5 máx.	ASTM D664
Índice de yodo	g yodo/100g	-	120 máx.	EN 14111
Punto de fluidez (PF)	°C	-	Reportar	ASTM D97
Temperatura de obturación del filtro (POFF)	°C	-	Reportar	ASTM D671
Punto de nube/enturbiamiento	°C	Reportar	Reportar	ASTM D2500

Fuente: Elaboración propia. ASTM INTERNATIONAL. Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. ASTM D9671-2019. INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Biodiesel para uso en motores diésel Especificaciones. Bogotá: ICONTEC, 2018, NTC 5444

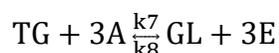
<sup>167</sup> SINGH, Digambar, et al. Op. Cit., p. 67

<sup>168</sup> REFAAT AA. Op. Cit.

### 3.MODELOS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

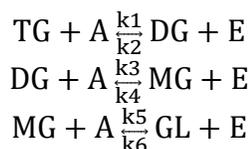
Los modelos cinéticos de la reacción de transesterificación se han estudiado como reacción de un paso o como reacción de tres pasos. En el primero, se estudia la reacción global (Ecuación 13) en la cual una mol de triglicéridos (TG) reacciona con tres moles de alcohol (A) para formar una mol de glicerina (GL) y tres moles de éster (E). El segundo estudia la reacción por etapas (Ecuación 14), donde una mol de TG reacciona con una mol A, produce una mol de diglicéridos (DG) y una mol de E, posteriormente, el DG reacciona con el A, forman una mol de monoglicérido y una mol de E, finalmente el MG reacciona con A y producen una mol E y una mol de GL<sup>169</sup>.

#### Ecuación 13. Reacción de transesterificación global



Fuente: FREEDMAN, Bernard, BUTTERFIELD, Royden O and PRYDE, Evereff H. Transesterificaton Kinetics of Soyabean Oil. J. Amer. Oil Chem. Soc. 1986. 63(10).1375-1380.

#### Ecuación 14. Reacción por etapas de transesterificación

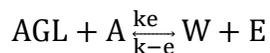


Fuente: FREEDMAN, Bernard, BUTTERFIELD, Royden O and PRYDE, Evereff H. Transesterificaton Kinetics of Soyabean Oil. J. Amer. Oil Chem. Soc. 1986. 63(10).1375-1380.

Donde,  $k_i$  es la constante de velocidad o parámetro cinético.

Por otro lado, algunos modelos de cinéticos tienen en cuenta las reacciones secundarias de esterificación de AGL y de saponificación, las cuales se muestran en las Ecuaciones 15 y 16.

#### Ecuación 15. Reacción de esterificación de ácidos grasos libres



Fuente: JANSRI, Surachai, et al. Kinetics of methyl éster production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst. 2011. 1543-1548

<sup>169</sup> FREEDMAN, Bernard, BUTTERFIELD, Royden O and PRYDE, Evereff H. Transesterificaton Kinetics of Soyabean Oil. J. Amer. Oil Chem. Soc. 1986. 63(10).1375-1380.

### Ecuación 16. Reacción de saponificación



Fuente: CHHABRA, Pulkit, et al. Practically Useful Models for Kinetics of Biodiesel Production. ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING. 2019, 7 (5) p. 4983-4992

Donde,  
OH<sup>-</sup> : el hidróxido,  
W: agua,  
J: jabones,  
*k<sub>j</sub>* velocidad de reacción.

En este capítulo se realiza una revisión bibliográfica de los métodos de seguimiento de la reacción y los modelos cinéticos utilizados para describir los mecanismos de reacción de transesterificación con catálisis homogénea, heterogénea, enzimática, a condiciones supercríticas.

### 3.1.MÉTODOS DE SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN

La reacción de transesterificación de aceites vegetales puede ser analizada por varios métodos analíticos que determinan la concentración de ésteres de ácidos grasos, TG, DG, MG y AGL. Los métodos más utilizados son: cromatografía de gases (CG), cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), cromatografía de impregnación de gel (GPC), espectrofotometría de infrarrojo cercano (NIR) y resonancia magnética nuclear (H NMR)<sup>170</sup>.

**3.1.1. Cromatografía de Gases (CG).** La CG se utiliza para la determinación simultánea de los monoglicéridos, diglicéridos en los ésteres metílicos de un aceite vegetal. La cromatografía se fundamenta en una fase estacionaria, una fase móvil y un detector encargado de mostrar el tiempo de retención de las moléculas. Este tiempo de retención varía dependiendo del solvente usado y las interacciones que las moléculas tengan entre sí<sup>171</sup>.

Para facilitar la detección de los analitos en el CG, se debe realizar una trimetilsililación de los grupos hidroxilos libres del GL, MG y DG. La sililación de glicéridos se puede obtener con las siguientes condiciones: a) bis.trimetilsil trifluoracetamida (BSTFA) como agente sililante, adición de piridina o dimetilfomamida y calentamiento de 70 °C durante 15 min; b) BSTFA+ 1% trimetilclorosilano como agente sililante, adición de piridina y con un tiempo de reacción de 15 min a temperatura ambiente; c) N-metil Ntrimetilsilil-

<sup>170</sup> MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D. and NAIK, S. N. Op. Cit., p. 248-268

<sup>171</sup> XIANG, Yanqiao., et al. [En línea]. High pressure liquid chromatography using elevated temperature. 2003. 983(1-2). 198-202. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12568372/>

trifluoroacetamida (MSTFA) como agente sililante, adición de piridina y tiempo de reacción de 15 min a temperatura ambiente; d) MSTFA como agente sililante y calentar a 70°C por 15 min<sup>172</sup>.

**3.1.2. Cromatografía Líquida de Alta Eficacia o HPLC.** Conocida como cromatografía líquida de alta presión es un método de separación, identificación y cuantificación de compuestos presentes en el analito<sup>173</sup>. Dentro del método HPLC hay que tener en cuenta ciertos parámetros para llevar a cabo el desarrollo experimental como: Diámetro interno, tamaño de partícula, tamaño del poro y presión de la bomba<sup>174</sup>. Csernica<sup>175</sup> realizó un trabajo enfocándose en la eficiencia del método HPLC, por medio del uso de una fase reversa, en un proceso de producción de biodiésel, a lo cual concluyó que este método posee una ventaja sobre la cromatografía de gases, ya que se podía realizar un análisis sin emplear la derivatización a la hora de analizar metil ésteres.

**3.1.3. Cromatografía de Impregnación de Gel.** La cromatografía por exclusión de tamaño (SEC por sus siglas en inglés) o cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en inglés), un método usado para la separación, purificación y análisis de sustancias, donde se hace uso de un solvente orgánico introducido por la parte superior de la columna. La exclusión de tamaño se logra por una permeación diferencial en el poro; el volumen del poro es mayor para moléculas pequeñas, por lo que se prefiere el uso de moléculas grandes debido al bajo tiempo de análisis<sup>176</sup>.

Darnoko<sup>177</sup> realizó un estudio para el análisis de TG, DG, MG, GL y metil ésteres empleando una pareja de columnas de fenogel y tetrahidrofurano como fase móvil. A tal estudio se llegó a la conclusión de que no hay una interacción entre la muestra y el polímero de la columna, por lo cual, se genera un menor tiempo de análisis.

---

<sup>172</sup> MEHER, L, et al. Op. Cit., p. 248-268

<sup>173</sup> MARTIN, Michel, et al. Effects of high pressure in liquid chromatography. [En línea]. 1090(1-2). 2005. 16-38. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: [https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021967305011738#:~:text=Pressure%20affects%20significantly%20the%20specific,phase%20viscosity\)%20and%20equilibrium%20constants](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021967305011738#:~:text=Pressure%20affects%20significantly%20the%20specific,phase%20viscosity)%20and%20equilibrium%20constants).

<sup>174</sup> MALVIYA R, et al. High Performance Liquid Chromatography: A Short Review. Journal of Global Pharma Technology. [En línea]. 2010; 2(5):22-23. [Consultado 05, Julio, 2020]. ISSN 0975-8542. Disponible en: [http://journaldatabase.info/articles/high\\_performance\\_liquid\\_chromatography\\_short.html](http://journaldatabase.info/articles/high_performance_liquid_chromatography_short.html)

<sup>175</sup> CSERNICA, Stephen, et al. Simple and Efficient Method for the Analysis of Transesterification Reaction Mixtures for Biodiesel Production by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. En: ENERGY FUELS. [En línea]. 24(11). 6131-6141. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef1009082>

<sup>176</sup> KOSTANSKI, Leopold, et al. Size-exclusion chromatography—a review of calibration methodologies. [En línea]. 2004. 58(2). 159-186. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165022X03001829>

<sup>177</sup> DARNOKO, D, et al. Analysis of vegetable oil transesterification products by gel permeation chromatography. En: Journal Of Liquid Chromatography & Related Technologies. [En línea]. 23(15). 2327-2335. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/JLC-100100491>

**3.1.4. Espectrofotometría de infrarrojo cercano (NIR) y resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H NMR).** Los métodos de espectrometría <sup>1</sup>H NMR y NIR se han utilizado para monitorear en tiempo real la reacción de transesterificación al cuantificar todos los componentes presentes en la reacción sin la necesidad de retirar alícuotas del proceso. El monitoreo a tiempo real permite determinar el avance de reacción, la pureza de los productos y optimizar las condiciones de operación al medir los efectos de los solventes, aditivos y catalizadores<sup>178</sup>.

<sup>1</sup>H NMR es un método robusto, rápido que cuantifica los componentes de acuerdo con las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos. Kouame<sup>179</sup> realizó la monitorización del proceso de transesterificación de jatropha donde estableció que el método era útil y eficiente, tanto para un análisis cuantitativo y cualitativo en diferentes aceites vegetales y sus correspondientes metil ésteres. Dentro del análisis de resultados, se reveló una gama de productos intermedios entre el aceite vegetal inicialmente hasta el producto final.

De Lima et al.<sup>180</sup>, monitorearon a tiempo real la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol utilizando la espectrometría NIR. Emplearon la CG para determinar el contenido de MG, TG, DG y ésteres para construir una regresión parcial de mínimos cuadrados y modelos de calibración lineal que emplea el espectrofotómetro NIR para la identificación de los componentes.

### **3.2. MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN CON CATÁLISIS HOMOGÉNEA**

El mecanismo de transesterificación ácida emplea catalizadores ácidos tales como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido clorhídrico (HCl), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) y ácido sulfónico. En la Figura 6, se muestra el mecanismo de la transesterificación ácida. Inicialmente, este mecanismo es funcional tanto para MG, DG y TG. Este mecanismo consiste en protonar el grupo carbonilo del éster para así, producir una carbonación; el siguiente paso es aplicar un ataque nucleófilo al alcohol para producir un producto intermedio que cumple la tarea de eliminar el glicerol, formar un éster y regenerar el catalizador<sup>181</sup>.

---

<sup>178</sup> ANDERSON, Lisa, et al. Real-Time Monitoring of Transesterification by 1H NMR Spectroscopy: Catalyst Comparison and Improved Calculation for Biodiesel Conversion. En: ENERGY FUELS. [En línea]. 26(10). 6404-6410. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef301035s>

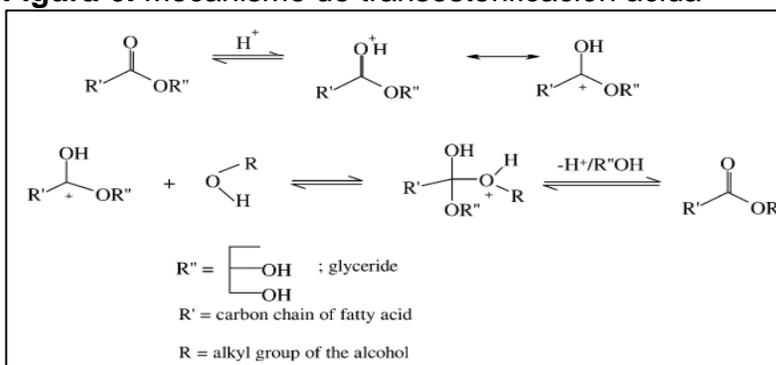
<sup>179</sup> KOUAME, S, et al. H-NMR Monitoring of the transesterification process of Jatropha oil. [En línea]. 2012. 97. 60-64. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382012000136>

<sup>180</sup> De Lima, S, et al. In-line monitoring of the transesterification reactions for biodiesel production using NIR spectroscopy. [En línea]. 2014. 115. 46-53. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113005991>

<sup>181</sup> MEHER, L, et al. Op. Cit., p. 248-268

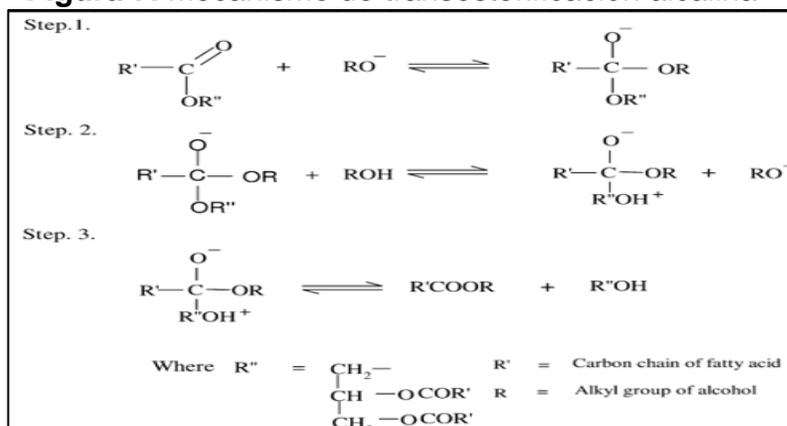
El mecanismo de la transesterificación alcalina se divide en tres etapas y consiste en el ataque de un ion alcóxido al grupo carbonilo del TG, posteriormente, el compuesto intermedio que se produce reacciona con un A para producir un ion alcóxido y, finalmente, la reorganización del compuesto intermedio da como resultado un E y un DG<sup>182</sup>. Una buena reacción de transesterificación produce dos fases líquidas: ésteres y glicerina cruda, sin embargo, se debe controlar la cantidad de catalizador usado ya que, además de compensar una alta acidez, puede ser contraproducente para la reacción, ya que se da la formación de jabones y hace difícil la separación de las fases obtenidas<sup>183</sup>. El mecanismo de transesterificación alcalina está descrito en la Figura 7.

**Figura 6.** Mecanismo de transesterificación ácida



Fuente: MEHER, L, et al. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. 10(3). 248-268.

**Figura 7.** Mecanismo de transesterificación alcalina



Fuente: MEHER, L, et al. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. 10(3). 248-268

<sup>182</sup> MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D. and NAIK, S. N. Op. Cit., p. 248-268

<sup>183</sup> MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D. and NAIK, S. N. Op. Cit., p. 248-268

**3.2.1.Reacción de una sola etapa.** La velocidad de la reacción global de transesterificación descrita por Hindryawati and Maniam<sup>184</sup> de transesterificación, se presenta en la Ecuación 17:

**Ecuación 17.** Velocidad de la reacción global de transesterificación de orden elemental

$$r = -\frac{dC_{TG}}{dt} = k_7 C_{TG} C_A^3 - k_8 C_{GL} C_E^3$$

Fuente: HINDRYAWATI, N. and MANIAM, GP. Novel utilization of waste marine sponge (*Demospongiae*) as a catalyst in ultrasound-assisted transesterification of waste cooking oil. *Ultrason Sonochem* 2015;22:454–62

Donde,

$k_i$  es la constante de velocidad de la reacción

$C_j$  es la concentración del producto o reactivo  $j$ .

Hindryawati et al.,<sup>185</sup> realizaron la comparación del contenido de ME mediante una agitación mecánica (MS) y el método ultrasonido (US), a determinadas condiciones de operación (véase la Tabla 8), donde este último es más eficiente debido a que posee un 10.5% más de contenido de ME. Además, asumieron que la reacción reversible puede ser ignorada, ya que el metanol está en exceso y la formación del metiléster depende solamente de la concentración de TG, es decir, suponen un modelo de pseudo primer orden para la transesterificación del aceite; a partir de esto, obtienen valores de  $k$  que mostraron una velocidad de reacción superior en el método US y una energía de activación que indica que la reacción se puede llevar a cabo en condiciones de temperatura y presión bajas.

Chaudhary et al.,<sup>186</sup> estudiaron tres tipos de cinética de la transesterificación del aceite de ricino con metanol en presencia de un catalizador ácido (Tabla 7). En el primer modelo asumieron que la ecuación de velocidad de reacción describe una reacción reversible de primer orden con respecto al reactante y producto. El segundo modelo hace referencia a la reacción irreversible de pseudo primer orden donde asume que el metanol está en exceso. El tercero, la velocidad de reacción está descrito como una reacción irreversible de segundo orden. Para cada modelo calcularon las constantes de velocidad, energía de activación y el factor exponencial Arrhenius (véase la Tabla 8). Concluyeron que el modelo de reacción reversible es el que mejor se ajusta a los datos experimentales al obtener un coeficiente de

<sup>184</sup> HINDRYAWATI, N et al. Novel utilization of waste marine sponge (*Demospongiae*) as a catalyst in ultrasound-assisted transesterification of waste cooking oil. *Ultrason Sonochem*. [En línea] 2015; 22. 454–62. [Consultado 06, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350417714001369>

<sup>185</sup> Ibid. p. 459

<sup>186</sup> CHAUDHARY, Payal et al. Transesterification of castor oil with methanol - Kinetic modelling. *Chemical Product and Process Modeling*. [En línea]. 2015, 10 (2). 71-80. [Consultado 06, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.degruyter.com/view/journals/cppm/10/2/article-p71.xml>

correlación de 0.9954, mientras para el modelo segundo y tercero es de 0.9651 y 0.963 respectivamente.

**Tabla 7.** Modelos cinéticos según Chaudhary

Modelos cinéticos reacción global	
Primer orden para cada reactivo y producto	$R = -\frac{d c_{tg}}{dt} = K_7 C_{tg} C_a - K_8 C_{gl} C_e$
Primer orden	$R = -\frac{d c_{tg}}{dt} = K_7 C_{tg}$
Pseudo segundo orden.	$R = -\frac{d c_{tg}}{dt} = K_7 C_{tg} C_a$

Fuente: elaborado por el autor. CHAUDHARY, Payal et al. Transesterification of castor oil with methanol - Kinetic modelling. Chemical Product and Process Modeling. 2015, 10 (2). 71-80

**Tabla 8.** Condiciones de operación para reacción por un paso

Aceite	Catalizador (%masa)	Relación molar Alcohol/aceite	Tiempo rx. (min)	T (°C)	K (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)	Fuente
Aceite Residual de cocina	NaSiO <sub>2</sub>	Metanol 9:1	80	55	0.099	33.45	Hindryawati et al
Aceite de ricino	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Metanol 6:1	150	35-65	0.01388	32.33	Chaudhary et al

Fuente: Elaboración propia

**3.2.2. Reacción de tres etapas reversible.** El modelo por etapas fue propuesto por Nouredini & Zhu<sup>187</sup>, quien estudió la cinética del aceite de soya en presencia de metanol e hidróxido de sodio (véase la Tabla 9). Este modelo expone seis ecuaciones diferenciales, expresan la tasa de reacción o producción de cada componente, teniendo en cuenta un orden elemental (Ecuación 18).

Del anterior modelo se han estudiado dos escenarios: el primero no tiene en cuenta los parámetros cinéticos asociados a la reacción global,  $k_7$  y  $k_8$ , por lo cual el modelo se reduce a seis parámetros. El segundo escenario, asume la reacción global y, por lo tanto, se calcularon los ocho parámetros cinéticos. Tanto Nouredini & Zhu<sup>188</sup> como Narváez et al.,<sup>189</sup> concluyeron que incluir la ecuación global es innecesario ya que no afectan significativamente los valores de los demás parámetros cinéticos y

<sup>187</sup> NOUREDDINI, H. and ZHU, D. Op. cit. 1457-1463

<sup>188</sup> Ibíd. p.1457-1463.

<sup>189</sup> NARVÁEZ, P, et al. Kinetics of Palm Oil Methanolysis. En: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. [En línea]. 2007. 84(10). 971-977. [Consultado 08, Julio, 2020]. Disponible en: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-007-1120-y>

las constantes  $k_7$  y  $k_8$ , son al menos dos órdenes de magnitud menor que los parámetros de  $k_1$  a  $k_6$ .

**Ecuación 18.** Modelo de cinético reversible por etapas. Sistema de seis ecuaciones diferenciales

$$\begin{aligned} \frac{d C_{TG}}{dt} &= -k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_E - k_7 C_{TG} C_A^3 + k_8 C_{GL} C_E^3 \\ \frac{d C_{DG}}{dt} &= k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_E - k_3 C_{DG} C_A + k_4 C_{MG} C_E \\ \frac{d C_{MG}}{dt} &= k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_E - k_5 C_{MG} C_A + k_6 C_{GL} C_E \\ \frac{d C_E}{dt} &= k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_E + k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_E + k_5 C_{MG} C_A \\ &\quad - k_6 C_{GL} C_E + k_7 C_{TG} C_A^3 - k_8 C_{GL} C_E^3 \\ \frac{d C_A}{dt} &= - \frac{d C_E}{dt} \\ \frac{d C_{GL}}{dt} &= k_5 C_{MG} C_A - k_6 C_{GL} C_E + k_7 C_{TG} C_A^3 - k_8 C_{GL} C_E^3 \end{aligned}$$

Fuente: NOUREDDINI, H. and ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. 1997, 74(11), p. 1457-1463

En otro estudio, Narváez et al.,<sup>190</sup> determinaron el efecto de la concentración del catalizador sobre la constante de velocidad, esto lo logró al integrar una expresión que indica como el catalizador promueve la reacción hacia adelante o hacia atrás; obteniendo dos valores de energías de activación, 68.62 kJ/mol para la reacción hacia adelante y 56,90 kJ/mol para la reacción inversa, como se muestra en la Tabla 9, por lo que se favorece la formación de ME a temperaturas altas. De esta forma concluyeron que el incremento de la concentración del catalizador afecta fuertemente la velocidad de cada reacción, en especial la reacción  $MG + A \rightarrow GL + E$ .

Issariyakul y Dalai<sup>191</sup> compararon la cinética de la transesterificación de aceite de palma y mostaza (véase la Tabla 9). Establecieron que la reacción por etapas se

<sup>190</sup> NARVÁEZ, P, et al. Kinetics of palm oil ethanolysis. [En línea]. 2015. 83. 337-342. [Consultado 08, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S036054421500184X>

<sup>191</sup> ISSARIYAKUL, Titipong, et al. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. Canadian Journal of Chemical Engineering. [En línea]. 2012, 90 (2). 342-350. [Consultado 08, Julio, 2020]. ISSN: 00084034. Disponible en:

favorece al aumentar la temperatura, y la reacción de control para los dos aceites es la reacción  $TG + A \rightarrow DG + E$ . Además, se evidenció que a mayor porcentaje de compuestos saturados se obtiene una energía de activación más grande.

**Tabla 9.** Datos operacionales para reacción de tres pasos

Aceite		Aceite de Soya	Aceite de Palma	Aceite de Palma	Aceite de Mostaza
Catalizador		KOH	NaOH	KOH	KOH
Condiciones de operación	Catalizador % masa	0.2	1	1	1
	Alcohol/Relación	Metanol/6:1	Metanol/6:1	Metanol/6:1	Metanol/6:1
	Tiempo de Rx. (min)	90	80	30	30
	T(°C)	30-70	60	40-60	40-60
Ea (kJ/Mol)		83.68	56.90 68.62	30.2	26.8
Conv. (% masa)		45-90	97.6	-	-
Fuente		Noureddini et al.	Narváez et al.	Issariyakul et al.	

Fuente: Elaboración propia.

Darnoko et al.,<sup>192</sup> analizaron la cinética de metanólisis del aceite de palma por medio de un modelo de pseudo segundo orden basado en la hidrólisis de TG, DG y MG, es decir, no tuvieron en cuenta las reacciones reversibles. Con este modelo concluyeron que los parámetros cinéticos  $k$  se incrementan a medida que la temperatura aumenta y el orden de las magnitudes de  $k_5 > k_3 > k_1$ .

**3.2.3. Modelos cinéticos de acuerdo con la composición de ácidos grasos.** La mayoría de los modelos cinéticos de la transesterificación se basan en el cambio de las concentraciones de TG, DG y MG, pero no tienen en cuenta la composición de ácidos grasos incluidos en el glicérido. Por eso al estudiar las constantes de velocidad de diferentes aceites, sus constantes cinéticas varían drásticamente de un aceite a otro<sup>193</sup>. Por ejemplo, Issariyakul & Dalaj<sup>194</sup> compararon las constantes de velocidad del biodiésel, aceite de palma y aceite de mostaza, las cuales varían como se muestra en la Tabla 10.

[https://www.researchgate.net/publication/264356088\\_Comparative\\_kinetics\\_of\\_transesterification\\_of\\_or\\_biodiesel\\_production\\_from\\_palm\\_oil\\_and\\_mustard\\_oil](https://www.researchgate.net/publication/264356088_Comparative_kinetics_of_transesterification_of_or_biodiesel_production_from_palm_oil_and_mustard_oil)

<sup>192</sup> DARNOKO, D, et al. Op. Cit., pp. 1263-1267.

<sup>193</sup> CHHABRA, Pulkit, et al. Practically Useful Models for Kinetics of Biodiesel Production. ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING. [En línea]. 2019, 7 (5). 4983-4992. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.repository.cam.ac.uk/handle/1810/291456>

<sup>194</sup> ISSARIYAKUL, Titipong, et al., Op. Cit.

**Tabla 10.** Constantes de velocidad para cada paso de la transesterificación

Reacción	constates cinéticas	Aceite de palma			Aceite de mostaza		
		40 °C	50 °C	60 °C	40 °C	50 °C	60 °C
TG→DG	k <sub>1</sub>	0.07	0.12	0.14	0.11	0.14	0.21
DG→TG	k <sub>2</sub>	0.1	0.17	0.06	0.1	0.11	0.02
DG→MG	k <sub>3</sub>	0.31	0.61	0.6	0.55	0.63	1.04
MG→DG	k <sub>4</sub>	0.64	1.52	1.24	0	0	0
MG→GL	k <sub>5</sub>	1.15	2.56	4.18	0.19	0.26	0.64
GL→MG	k <sub>6</sub>	0.02	0.01	0.02	0	0.04	0.01

Fuente: Elaboración propia. ISSARIYAKUL, Titipong and DALAI, Ajay K. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. Canadian Journal of Chemical Engineering. [En línea]. 2012, 90 (2). 342-350. [Consultado 08, Julio, 2020]. ISSN: 00084034. Disponible en:

Likoza & Levec<sup>195</sup> estudiaron la transesterificación de cinco aceites con catalizador básico, establecieron las constantes cinéticas pre-exponenciales y la energía de activación relacionando las estructuras de los TG, DG, MG, GL y E de acuerdo con la composición de ácidos grasos, principalmente los ácidos gadoleico, linoleico, linolénico, oleico, palmítico, y esteárico. Así mismo, analizaron los factores que limitan la producción de biodiésel cómo es la transferencia de masa, la concentración del catalizador, el tipo de alcohol y la temperatura. La Tabla 11 se realizó con base en los mejores rendimientos obtenidos a lo largo del estudio, donde se evidenció que los alquil ésteres lograron mejor conversión a temperaturas de 50°C y no hubo una variación significativa con relación al número de cetano calculado con los datos experimentales a 40°C y 50°C.

**Tabla 11.** Comparación de conversión a partir de distintos aceites

Aceite	Condiciones de operación				Número de cetano	Conversión Alquil éster	Fuente
	Catalizador % masa	Alcohol	Tiempo de Rx. (min)	T(°C)			
Canola	0.2-1.2 KOH	tert-butanol/20.5	80	50	45.3	99.9	Likoza et al.
Palma		Metanol			44.7	90.9	
Maní					44.4	87.9	
Soya					42.6	87.1	
Girasol					44.1	89.4	
Canola	0.2-1.2 NaOH			45.4	89.0		

Fuente: Elaboración propia.

<sup>195</sup> LIKOZAR, Blaž and LEVEC, Janez. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. 2014. En: APPLIED ENERGY. June.vol. 123, p. 108-120

Chhabra et al.,<sup>196</sup> propusieron cuatro modelos cinéticos generalizados (M1, M2, M3, M4, véase el Anexo A), los cuales presentan diferente complejidad de acuerdo con la composición del aceite vegetal y asumiendo que los ácidos grasos presentes son oleico, linoleico, linolénico, palmítico y esteárico.

El modelo M1 contempla que la velocidad de transesterificación y saponificación no dependen del tipo de glicéridos, ésteres y AGL. El modelo comprende ocho reacciones (4 reversibles y 4 irreversibles) con 11 especies: TG, DG, MG, GL, E, A, AGL, jabón, alcalóxido, agua e hidróxido. El modelo M2 describe que los TG se convierten directamente en éster, pero asume la existencia de cinco tipos TG simples (todos los ácidos grasos son iguales) y cinco AGL diferentes; el modelo consta de diez reacciones (6 reversibles y 4 irreversibles) y 21 especies. El Modelo M3 al igual que M2 utiliza cinco TG simples, pero tiene en cuenta las tres reacciones de la transesterificación por etapa; el modelo comprende veinte reacciones (16 reversibles y 4 irreversibles) con 31 especies. Por último, el modelo M4 es más complejo, ya que agrupa sólo los jabones y analiza las diferentes combinaciones de diglicéridos y ésteres, es decir, el modelo comprende 71 especies (35 TG, 15 DG, 5 MG, 10 ésteres, 5 AGL, jabón, alcóxido, agua e hidróxido) y 110 reacciones de las cuales 106 son reversibles y cuatro irreversibles).

### **3.3.MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN CON CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

La catálisis heterogénea consiste en un sistema trifásico de dos fases líquidas inmiscibles (alcohol y aceite) y un catalizador sólido, la interacción de estos tres componentes afectan la velocidad de reacción. Varios autores han intentado establecer el mecanismo de la reacción por los métodos de Eley Rideal (ER), Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y Hattori.

El mecanismo ER asume que el alcohol es el reactante adsorbido en el sitio activo del catalizador (S) y reacciona con el reactivo libre que es el TG, para formar el E y GL adsorbido. Luego, el GL sufre una desorción de la superficie del catalizador<sup>197</sup>. Las reacciones que pertenecen al mecanismo ER se muestran en la Tabla 12.

El mecanismo de LHHW consta de cinco relaciones elementales: las dos primeras reacciones describen la adsorción del alcohol y TG en dos sitios activos diferentes; la tercera muestra la reacción entre moléculas adsorbidas para formar los productos; la cuarta y quinta reacciones representan la desorción de los productos,

---

<sup>196</sup> CHHABRA, Pulkit, et al. Op. Cit. 4983-4992

<sup>197</sup> DHAWANE, Sumit, et al. Kinetic Modelling of Heterogeneous Methanolysis Catalysed by Iron Induced on Microporous Carbon Supported Catalyst. En: CATALYSIS LETTERS. [En línea]. 2019, 149(12). 3508-3524. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-019-02905-5>

éster y glicerol en dos sitios activos<sup>198 199</sup>. Las reacciones del mecanismo LHHW se exponen en la Tabla 12.

El mecanismo de Hattori plantea la adsorción de los TG y A en la superficie del catalizador. El A adsorbido reacciona con el TG y forma un complejo intermedio adsorbido (TG.A.S) y un sitio vacío. El intermedio adsorbido se descompone en DG y un éster (E.S) De la superficie del catalizador se logra la desorción del DG, MG y GL. Los TG.A.S, DG.A.S, MG.A.S son los complejos intermedios entre el alcohol adsorbido y TG, DG y MG<sup>200</sup>. En la Tabla 12 se describen las reacciones pertenecientes al mecanismo de Hattori.

**Tabla 12.** Mecanismos de reacción y reacciones elementales para modelar la cinética de la transesterificación heterogénea

Reacciones elementales	Mecanismos de Reacción		
	Eley Rideal	LHHW	Hattori
$A + S \xrightleftharpoons[k_{-ad}]{k_{ad}} A.S$	1	1	1
$TG + S \xrightleftharpoons[k_{-ad1}]{k_{ad1}} TG.S$		1	1
$A.S + TG.S \xrightleftharpoons[k_{-s}]{k_s} TG.A.S + S$			1
$A.S_2 + TG.S_1 \xrightleftharpoons[k_{-s}]{k_s} E.S_1 + GL.S$		1	
$A.S + TG \xrightleftharpoons[k_{-s}]{k_s} E + GL.S$	1		
$TG.A.S + TG.S \xrightleftharpoons[k_{-s}]{k_s} GL + E.S$			1
$3E.S + \xrightleftharpoons[k_{-d2}]{k_{d2}} 3E + 3S$		1	
$GL.S + \xrightleftharpoons[k_{-d1}]{k_{d1}} GL + S$	1	1	1

Fuente: Elaboración propia.

Li et al.,<sup>201</sup> estudiaron la cinética de la transesterificación del aceite de ricino catalizado con Li/NaY zeolita comparando los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, propusieron tres etapas como mecanismo de la reacción de ER: adsorción del TG, seguido por la reacción del etanol con el TG adsorbido para formar el GL adsorbido y el éster; finalmente, se da la desorción del GL. Concluyeron que el modelo de pseudo primer orden tiene un mayor ajuste a los

<sup>198</sup> *Ibíd.*

<sup>199</sup> DOSSIN, Tanguy, et al. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. [En línea] 2006, 63(1-2). 35-45. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092633730500189X>

<sup>200</sup> SULTANA, Nazmun, et al. Kinetics of bentonite nanoclay-catalyzed sal oil (Shorea robusta) transesterification with methanol. [En línea]. 2017, 119. 263-285. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876217300710>

<sup>201</sup> LI, Zhuang, et al. Recyclable Li/NaY zeolite as a heterogeneous alkaline catalyst for biodiesel production: Process optimization and kinetics study. [En línea]. 2019, 192. 335-345. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890419304819>

datos experimentales en comparación con el pseudo segundo orden y la energía de activación requerida para este proceso es de 57.37 kJ/mol (véase Tabla 13).

Dossin et al.,<sup>202</sup> examinaron la cinética de la transesterificación del acetato de etilo con metanol catalizado con MgO utilizando los métodos de Hattori, LHHW y ER; estipularon que el modelo ER es más adecuado para describir la transesterificación experimental, donde la adsorción del metanol es la reacción de control de la velocidad.

Agarwal et al.,<sup>203</sup> realizaron una comparación entre diferentes casos de estudio relacionados con la producción de biodiésel, empleando diferentes aceites y diferentes catalizadores, con el uso de KOH con alúmina activada en residuos de aceite de cocina (véase Tabla 13). Propusieron el método de Eley-Rideal para cada uno de los casos estudiados, incluyendo el desarrollo experimental propio. Concluyendo que las constantes encontradas ( $K_A$  y  $K_S$ ) con respecto a los casos de estudio, solo presentan una variación del 0.01 y que el uso de KOH/Alúmina activada presenta un ajuste lineal del 0.986, siendo éste experimento el segundo más alto, junto con el caso de estudio utilizando KI/alúmina en aceite de soya, cuyo dato de ajuste fue el 0.992.

Sultana et al.,<sup>204</sup> investigaron la transesterificación del aceite de sal con metanol y un catalizador heterogéneo de nanoarcilla de bentonita a altas temperaturas (443K-493K), aplicando cinco modelos para determinar los parámetros cinéticos de la reacción por etapas. Plantearon dos modelos de ER, en el primero ER1 se adsorbe el metanol en la superficie del catalizador y reacciona con el TG libre para producir el DG libre y FAME adsorbido; en el segundo ER2, el TG es el reactivo adsorbido. Por otra parte, expusieron los modelos de LHHW, Hattori y un modelo combinado entre LHHW-ER, en el cual el TG y metanol siguen el mecanismo de LHHW, mientras que la reacción de los DG y MG se realiza por medio de ER. De los anteriores, modelos el ER1 es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, además de obtener una energía de activación de 109.96 kJ/mol lo que indicó que la reacción heterogénea es más lenta que la reacción homogénea.

Ricardo et al.,<sup>205</sup> estudiaron la actividad catalítica de catalizadores sólidos como el hidróxido de bario ( $Ba(OH)_2$ ), óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO) y óxido de estaño (IV) ( $SnO_2$ ) en el proceso de transesterificación de aceite de palma

---

<sup>202</sup> DOSSIN, Tanguy, et al. Op. Cit., p. 35-45

<sup>203</sup> AGARWAL, M, et al. Kinetic modeling for biodiesel production by heterogeneous catalysis. [En línea]. 2012. [Consultado 10, Julio, 2020]. Disponible en: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3687941>

<sup>204</sup> SULTANA, Nazmun, et al. Op. Cit., p. 263-285

<sup>205</sup> ALBIS, Alberto, et al. Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea. Ing. Investig. [En línea]. 2005, 25(2) [consultado 18, Junio, 2020]. 71-77. ISSN 0120-5609. Disponible en: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-56092005000200009&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092005000200009&lng=en&nrm=iso).

con metanol, donde evaluaron dicha actividad a diferentes presiones; de esta forma, concluyeron que CaO y Ba(OH)<sub>2</sub> son catalizadores activos en la metanólisis, donde el primer catalizador mencionado dio mejores resultados en cuanto a las conversiones, logrando el 76.8% en 1.5 horas de reacción; sin embargo, cabe resaltar que se pueden obtener mejores conversiones con catalizadores homogéneos. El SnO<sub>2</sub> y MgO fueron descartados por su baja actividad catalítica.

**Tabla 13.** Datos experimentales para transesterificación heterogénea

Aceite		Aceite de ricino	Aceite de Shorea	Aceite residual
Catalizador		Li/NaY zeolita	Bentonite nanoclay	KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Condiciones de operación	Catalizador	3 % masa	5-25g/100g aceite	5% en peso de aceite
	Alcohol/Relación	Etanol/18:1	Metanol/12:1	Metanol/9:1
	Tiempo de Rx. (min)	120	180	480
	T(°C)	75	170-220	70
k		0.0317 min <sup>-1</sup> 0.853 Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	-	0.01218(m <sup>3</sup> min) <sup>3</sup>
Ea (kJ/Mol)		57.37	109.96	-
Fuente		Zhuang et al.	Sultana et al.	Agarwal et al-

Fuente: Elaboración propia.

### 3.4. MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN EN CONDICIONES SUPERCRÍTICA

La transesterificación por este método es una reacción libre de catalizador que se da entre los triglicéridos y el alcohol, el cual se encuentra a temperaturas y presiones por encima del punto crítico de la mezcla<sup>206</sup>. Los procesos supercríticos brindan una alta velocidad de reacción y pueden convertir los AGL sin necesidad de un catalizador<sup>207</sup>.

Zeng et al.,<sup>208</sup> realizaron una revisión acerca de la transesterificación a partir de materia prima de baja calidad y qué efectos se tienen al usar metanol supercrítico. Los autores muestran una lista de 10 aceites junto con las condiciones de operación, relaciones molares y tiempos de reacción que usaron sus respectivos desarrolladores; los aceites usados como alimentación, no eran comestibles y, por lo general, eran residuos. El mejor rendimiento (95.5%) encontrado fue del aceite

<sup>206</sup> SANJEL, N et al., Transesterification kinetics of waste vegetable oil in supercritical alcohols. En: ENERGIES. [En línea]. 2014, 7(4). 2095-2106. [Consultado 10, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1996-1073/7/4/2095/pdf>

<sup>207</sup> BASAN, Norjannah, et al. Op. cit.

<sup>208</sup> ZENG, D, et al. TECHNOLOGIES A Review of Transesterification from Low-Grade Feedstocks for Biodiesel Production with Supercritical Methanol. [En línea]. 2014. 87(8), 1176–1183. [Consultado 10, Julio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1134%2FS107042721408028X>

Kapok a 322 °C y 16.7 MPa. Finalmente, se concluye que usar materias primas de baja calidad genera reducción considerable de costos.

Tang et al.<sup>209</sup>, utilizaron metanol supercrítico a 553 K y 25 MPa en un reactor PFR para evaluar la actividad catalítica de cuatro aminas orgánicas, siendo la dietilamina (DEA) la que presenta mayor actividad, debido a que posee una constante de disociación más baja que la trietilamina (TEA) y la etanolamina (MEA). Los autores mostraron el efecto que tiene el metanol/aceite en el rendimiento de los metil éster, usando una relación 0.27:1 de DEA/aceite y concluyeron que aumentar la relación moderadamente puede promover la producción de ésteres metílicos, pero el uso excesivo puede disminuir la concentración del catalizador y tener un efecto negativo en el proceso.

El efecto de la presión también es un factor a tener en cuenta a la hora de llevar a cabo el proceso, por tal motivo, Tang et al.<sup>210</sup>, mantienen constantes los parámetros de la relación 0.27:1 DEA/aceite, la relación 24:1 metanol/aceite, temperatura y aumenta progresivamente la presión (12 MPa a 25 MPa), donde evidenciaron un mejoramiento del rendimiento de los ésteres metílicos debido a que se favorece la interacción entre moléculas y, por lo tanto, se incrementa la solubilidad entre el aceite y metanol<sup>211</sup>.

Diasakou et al.<sup>212</sup>, estudiaron la cinética de la transesterificación térmica no catalítica del aceite de la soya con metanol. Plantearon que el mecanismo de reacción (Ecuación 19), el cual consta de tres reacciones irreversibles de primer orden, ya que, al someter la reacción a condiciones de alta temperatura y presión, las reacciones reversibles no afectan la velocidad de la reacción. En la Tabla 14 se observan las constantes cinéticas y las energías de activación, con base a eso concluyeron que la velocidad de conversión de TG y DG es mayor a MG.

Kusdiana y Saka<sup>213</sup> realizaron un estudio de la transesterificación de aceite de colza con metanol supercrítico en temperaturas entre 200 °C a 500 °C, donde asumieron un modelo cinético de primer orden en función de la concentración de TG.

---

<sup>209</sup> TANG, Z, et al. Transesterification of rapeseed oil catalyzed by liquid organic amine in supercritical methanol in a continuous tubular-flow reactor. [En línea]. 2008, 110(8), 747–753. [Consultado 10, Julio, 2020]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/229697105\\_Transesterification\\_of\\_rapeseed\\_oil\\_catalyzed\\_by\\_liquid\\_organic\\_amine\\_in\\_supercritical\\_methanol\\_in\\_a\\_continuous\\_tubular-flow\\_reactor](https://www.researchgate.net/publication/229697105_Transesterification_of_rapeseed_oil_catalyzed_by_liquid_organic_amine_in_supercritical_methanol_in_a_continuous_tubular-flow_reactor)

<sup>210</sup> Ibid.

<sup>211</sup> Ibid

<sup>212</sup> DIASAKOU, M, et al. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. [En línea] 1998, 77(12), 1297-1302. [Consultado 10, Julio, 2020], Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236198000258>

<sup>213</sup> KUSDIANA, D, et al. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. Fuel. [En línea]. 2001, 80 (5) 693-698. [Consultado 11, Julio, 2020]. ISSN 00162361. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001623610000140X>

Concluyeron que las velocidades de reacción menores a 239 °C son muy lentas, mientras que, en condiciones supercríticas, las velocidades aumentan por un factor 85 aproximadamente.

**Ecuación 19.** Velocidad de reacción a condiciones supercríticas según Diasakou et al.

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -K_1 C_{TG} C_{MeOH}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = K_1 C_{TG} C_{MeOH} - K_2 C_{DG} C_{MeOH}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = K_2 C_{DG} C_{MeOH} - K_3 C_{MG} C_{MeOH}$$

Fuente: DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A. and PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. 1998a. 1297-1302

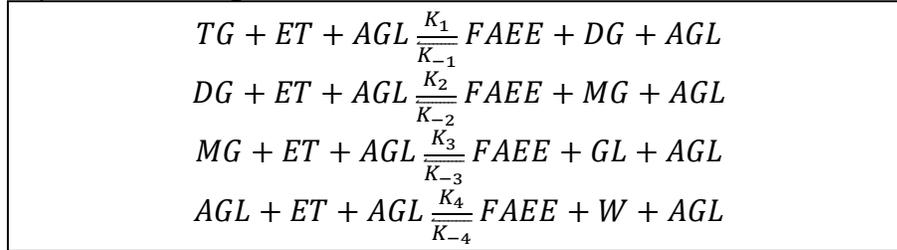
Sanjel et al.,<sup>214</sup> determinaron los parámetros cinéticos para la transesterificación de aceites residuales con etanol y metanol en condiciones supercríticas. Plantearon un modelo no isotérmico (incluye la Ecuación de Arrhenius en la Ecuación diferencial), el cual depende de la concentración del alcohol con orden m y la concentración de una variable  $U_{AE}$  con orden n, que incluye los componentes E, GL, TG, AGL. Determinaron que el modelo se ajusta a los datos experimentales y la energía de activación para la reacción con etanol (entre 61 a 116 kJ/mol) es menor que el metanol (entre 64.9 a 180.8 kJ/mol).

Carvalho et al.,<sup>215</sup> analizaron la cinética de las reacciones de esterificación y transesterificación de un aceite ácido (mezcla de aceite de soya y ácido oleico), como se muestra en la Ecuación 20, donde emplearon etanol a condiciones sub y supercríticas variando la temperatura de 200 °C a 320 °C. Consideraron las tres reacciones de la transesterificación del aceite de soya y la esterificación de ácido oleico, todas las reacciones son reversibles, elementales y autocatalizadas por los ácidos grasos libres. Obtuvieron que la velocidad de la reacción se incrementa a medida que aumenta la temperatura; el rendimiento de éster se incrementa de 58% a 82% en el rango de temperatura 200 °C a 300 °C. Las energías de activación de la transesterificación están entre 94.96 a 97 kJ mol<sup>-1</sup> y para la esterificación es 84.37 kJmol<sup>-1</sup>, es decir, la velocidad de reacción de la esterificación de los AGL es mayor a la de transesterificación.

<sup>214</sup> SANJEL, Nawaraj, et al. Op. cit

<sup>215</sup> DOS SANTOS, Kallynca Carvalho et al. Experimental and kinetic modeling of acid oil (trans)esterification in supercritical ethanol. Fuel. [En línea]. 2018, 224. 489-498. [Consultado en 10, Julio, 2020]. ISSN 00162361. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236118305106>

**Ecuación 20.** Mecanismo de reacción a condiciones supercríticas según Carvalho



Fuente: DOS SANTOS, Kallynca Carvalho et al. Experimental and kinetic modeling of acid oil transesterification in supercritical ethanol. Fuel. 2018, 224489-498. ISSN 00162361.

**Tabla 14.** Datos experimentales para transesterificación a condiciones supercrítica

Aceite	Condiciones de operación			orden de la reacción	k	Ea (kJ/Mol)	Fuente
	Presión (MPa)	Alcohol/Relación	T(°C)				
Aceite de ricino	7-12 14- 105	Metanol/ 42:1	200- 270 300 - 487	1	0.0002 -0.0007 s <sup>-1</sup> 0.0071- 0.0803 s <sup>-1</sup>	-	Kusdiana, D. y Saka, S.
Aceite de soya	-	Metanol/ 27:1	220	1 por cada elemento	K(kg.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) k1: 8.17x10 <sup>-6</sup> k2: 6,67x10 <sup>-6</sup> k3: 3.0x10 <sup>-6</sup>	117 128 -	Diasakou, M. et al
			235		K(kg.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) k1: 1.90 x 10 <sup>-6</sup> k2: 1.67 x 10 <sup>-6</sup> k3: 2.4 x 10 <sup>-6</sup>		
Aceite residual	5.1-16.5	Metanol/ 1:6 1:12 1:18	210-350	[UAE] <sup>n</sup> -[A] <sup>m</sup> 0.75-31.61 0.75-31.61 1.25-31.61	7.34x10 <sup>-13</sup> min <sup>-1</sup> 1.05x10 <sup>-14</sup> min <sup>-1</sup> 1.13x10 <sup>-14</sup> min <sup>-1</sup>	61 101 116.2	Sanjel et al
	6.2-17.5	Etanol/ 1:6 1:12 1:18	210-350	[UAE] <sup>n</sup> -[A] <sup>m</sup> 1.75-22.42 0.5-22.42 2.25-22.42	1.01x10 <sup>-17</sup> min <sup>-1</sup> 5.14x10 <sup>-16</sup> min <sup>-1</sup> 2.34x10 <sup>-17</sup> min <sup>-1</sup>	117.8 64.9 180.8	
Aceite de soya con ácido oleico	10	etanol/ 4:1	220-300	1 por cada elemento	K reacciones hacia delante 7.27 a 8.81 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	84.37- 97.5	Carvalho et al
					K reacciones hacia atrás 0.4 a 6.84 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	20.90 - 80.21	

Fuente: Elaboración propia.

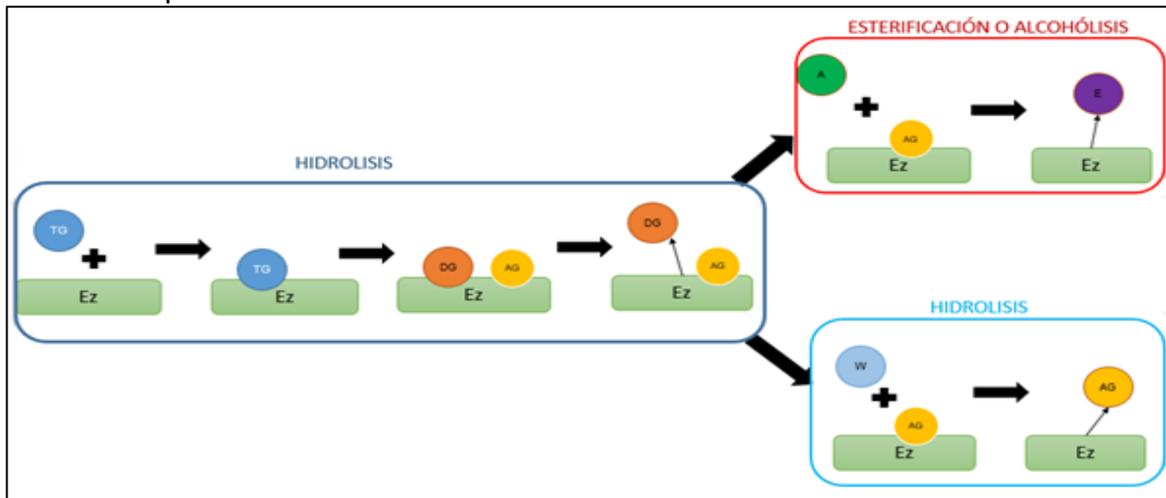
### 3.5. MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN CON CATÁLISIS ENZIMÁTICA

Este método, como su nombre lo indica, hace uso de enzimas que funcionan como biocatalizadores para así lograr la reacción de transesterificación. Posee ventajas sobre el resto de los métodos de transesterificación, tales como: condiciones de reacción leves, alta selectividad de transesterificación con respecto a la materia

prima, ofrece un rango amplio de sustrato, usan baja energía y permiten que el catalizador se pueda reutilizar<sup>216</sup>. Sin embargo, este método también posee desventajas con respecto al costo de las enzimas, baja velocidad de reacción y es inhibido por un alcohol<sup>217</sup>. Las enzimas más usadas son las lipasas, las cuales convierten los triglicéridos en glicerol y ácidos grasos por medio de la hidrólisis<sup>218</sup>.

El mecanismo general de la reacción de transesterificación catalizada por lipasa está basado en la hidrólisis y esterificación de los TG, DG, MG, AGL y A. La Figura 8 muestra las etapas de hidrólisis y esterificación con la enzima libre (EZ) reaccionando con TG para formar el primer complejo (EZ.TG) y luego TG se hidroliza a DG y ácido graso (AG). Posteriormente, DG se libera del segundo complejo (EZ.DG.AG) para formar el tercer complejo (EZ.AG). Este complejo puede reaccionar con A mediante una reacción de alcoholólisis para formar un éster alquílico (E) o con agua (W) mediante una reacción de hidrólisis para formar AG. Los mecanismos para la hidrólisis de DG Y MG son similares a lo descrito anteriormente<sup>219</sup>.

**Figura 8.** Diagrama esquemático de los mecanismos de la transesterificación enzimática para TG



Fuente: MOAZENI, Faegheh; CHEN, Yen-Chih and ZHANG, Gaosen. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. En: JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION. April. 216. 117-128

<sup>216</sup> BASAN, Norjannah, et al. Op. cit.

<sup>217</sup> Ibid.

<sup>218</sup> MOAZENI, Faegheh, et al. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. En: JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION. [En línea]. April. 216, p. 117-128. [Consultado 11, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619302008>

<sup>219</sup> CHEIRSILP, Benjamas, et al. Impact of transesterification mechanisms on the kinetic modeling of biodiesel production by immobilized lipase. En: BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. [En línea]. 42(3). 261-269. [Consultado 11, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369703X08002465>

Hay tres mecanismos que expresan de diferentes maneras la entrada de la molécula del alcohol dentro del ciclo catalítico de la transesterificación con lipasa inmovilizada y las velocidades de control (los mecanismos y velocidades de reacción se muestran en el Anexo B). Los tres mecanismos comparten tres consideraciones: 1) La velocidad de reacción es lo suficientemente lenta como para que las limitaciones de transferencia de masa sean insignificantes; 2) los ácidos grasos liberados de los TG se consideran un solo componente AG; 3) el alcohol inhibe el catalizador enzimático por el mecanismo de inhibición competitiva<sup>220 221</sup>.

El mecanismo 1 comprende dos etapas, la hidrólisis gradual de los TG, DG y MG que produce los intermedios hidrolizados y AGL; la reacción de esterificación de los ácidos grasos con el exceso de alcohol para formar ésteres; estas últimas son las limitantes de la velocidad de reacción y limitantes del proceso. En el mecanismo 2 se simplifica la hidrólisis de los complejos intermedios, ya que se supone que esta reacción ocurre rápidamente y considera como reacción límite, la hidrólisis para formar el complejo EZ.AG. El mecanismo 3, asume dos etapas que ocurren de manera paralela: la alcoholólisis directa de los TG y la hidrólisis de ácidos grasos seguida por la esterificación<sup>222</sup>.

Li et al.,<sup>223</sup> estudiaron la lipasa libre como biocatalizador de la producción de biodiésel a partir de aceite de soya. En el estudio se modeló la cinética por el mecanismo 2 y 3 expuestos con anterioridad. Determinaron que el proceso de catálisis se da por el mecanismo 3, debido a que los glicéridos se convierten con mayor facilidad a éster por medio de la metanolólisis directa que los AGL por hidrólisis, es decir, una pequeña parte de FAME se produce por esterificación de AGL.

Delgado et al.,<sup>224</sup> analizaron la transesterificación de aceite de ricino, haciendo uso de n-hexano como solvente, etanol como alcohol y lipasa como catalizador; para describir la cinética enzimática del proceso, usaron el mecanismo Ping-Pong Bi Bi con inhibición competitiva por el alcohol. El modelo es funcional debido a la presencia de tres reacciones consecutivas sintetizadas por lipasas usadas como

---

<sup>220</sup> *Ibíd.*

<sup>221</sup> REYES, Héctor, et al. Kinetic modeling of interesterification reactions catalyzed by immobilized lipase. En: BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING. [En línea]. 1994, 43(2). 171-182. [Consultado 11, Julio, 2020]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bit.260430211>

<sup>222</sup> CHEIRSILP, Benjamas. Op. cit.

<sup>223</sup> LI, Yang, et al. Kinetic study on free lipase NS81006-catalyzed biodiesel production from soybean oil. En: JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS B: ENZYMATICA. [En línea], 2015, 121. 22-27. [Consultado 11, julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381117715300357>

<sup>224</sup> Delgado, C., & Pashova, V. Producción enzimática de ésteres etílicos del aceite de ricino Enzymatic production of ethyl esters from castor oil. [En línea]. 2010, 53. [Consultado 12, Julio, 2020] ISSN 2433-284. Disponible en: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-62302010000300001](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302010000300001)

catalizador<sup>225</sup>. Finalmente, se concluyó que a bajas concentraciones de etanol la pendiente tiende a ser paralela, caso contrario con concentraciones altas, por lo tanto, los resultados experimentales y los predichos por la ecuación del modelo tuvieron concordancia.

Dentro de este tipo de transesterificación es común utilizar enzimas inmovilizadas para retener la actividad catalítica y así favorecer el proceso; la inmovilización de enzimas se clasifica en métodos físicos y químicos<sup>226</sup>. Tiosso et al.,<sup>227</sup> realizaron un estudio con aceites vegetales no comestibles utilizando cuatro distintos aceites (Jatropha, Babassu, Andiroba y Palma) y tres enzimas comerciales (Novozym 435, Lipozyme TL IM, PS Amano IM) con el fin de obtener diferentes rendimientos; basado en esto, se concluyó que el aceite que más rendimiento presenta con respecto a los demás es la Jatropha y que junto a la enzima Amano IM generan un rendimiento de 99.8%. Otros autores han usado técnicas de inmovilización de enzimas tales como adsorción en resina macroporosa, soporte hidrofóbico sol-gel por atrapamiento y aerogel de sílice por encapsulación<sup>228</sup>.

### **3.6.APLICACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS EN PROCESOS CONTINUOS**

A nivel industrial, se han implementado los procesos continuos para para suplir la creciente demanda de biodiésel. Por eso, varios autores han determinado los efectos o perturbaciones que provoca la continua alimentación de aceite en el proceso, con el fin de realizar el diseño del reactor y su sistema de control<sup>229</sup>. Por ejemplo, Olufemi<sup>230</sup> presentó un modelo riguroso del mecanismo de un reactor CSTR para la transesterificación de aceite de palma. El modelo aplicó el balance de masa y energía de un tanque agitado y las ecuaciones de velocidad de reacción por etapas reversibles.

Likoza et al.,<sup>231</sup> desarrollaron un balance de masa para el equilibrio químico, la cinética de reacción y la transferencia de masa requerida para la transesterificación

---

<sup>225</sup> Ibid.

<sup>226</sup> TAHER, H, et al. A Review of Enzymatic Transesterification of Microalgal Oil-Based Biodiesel Using Supercritical Technology. [En línea]. 2011, p 1-25 [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.hindawi.com/journals/er/2011/468292/>

<sup>227</sup> TIOSSO, P, et al. Utilization of immobilized lipases as catalysts in the transesterification of non-edible vegetable oils with ethanol. [En línea]. 2014, 31(04), 839–847. [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322014000400002](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322014000400002)

<sup>228</sup> TAHER. Op. Cit.

<sup>229</sup> CASTILLO, Juan P, et al. Effects on biodiesel production caused by feed oil changes in a continuous stirred-tank reactor. En: APPLIED SCIENCES. [En línea]. 2020, 10(3). [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/3/992>

<sup>230</sup> OLUFEMI, AS. Dynamics and Control System Design for Biodiesel Transesterification Reactor. En: INTERNATIONAL ROBOTICS & AUTOMATION JOURNAL. [En línea]. August. 2(6). 201-206. [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <https://medcraveonline.com/IRATJ/dynamics-and-control-system-design-for-biodiesel-transesterification-reactor.html>

<sup>231</sup> LIKOZAR, Blaž, et al. Op. cit.

en un reactor tubular continuo. Consideraron el modelo cinético de acuerdo con la composición de ácidos grasos de los glicéridos (ácidos gadoleico, linoleico, linolénico, oleico, palmítico y esteárico). Klofutar et al.,<sup>232</sup> correlacionaron los coeficientes de transferencia de masa de los TG y el modelo cinético por etapas de la metanólisis de los aceites de canola y residuos de girasol en un reactor por lotes a nivel laboratorio, con una serie de reactores PFR a nivel industrial con el fin de escalar el proceso.

Darnoko et al.,<sup>233</sup> usaron aceite de palma refinado, blanqueado y desodorizado (RBD) donde por medio de un proceso batch, llevaron a cabo la reacción de transesterificación durante 90 minutos utilizando KOH al 1 % masa, y relación molar metanol/aceite de 6:1, a partir de esto, determinaron que la cinética se comporta bajo un pseudo-segundo orden en las etapas iniciales, seguido de un primer orden y, finalmente, orden cero. Los datos de energía de activación y constantes de velocidad para cada paso de la reacción se muestran en la Tabla 15. Además, evidenciaron que a una baja concentración de catalizador ocasiona un retraso en la producción de ME y que no hay cambios significativos pasados los 90 minutos de reacción.

**Tabla 15.** Valores de k y Ea. Darnoko

Reacción	T °C	K (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/Mol)
<b>TG→DG</b>	50	0.018	14.7
	55	0.024	
	60	0.036	
	65	0.048	
<b>DG→MG</b>	50	0.036	14.2
	55	0.051	
	60	0.07	
	65	0.098	
<b>MG→GL</b>	50	0.112	6.4
	55	0.158	
	60	0.141	
	65	0.191	

Fuente: DARNOKO, D et al. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor.

<sup>232</sup> KLOFUTAR, B., et al. The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup. En: BIORESOURCE TECHNOLOGY. [En línea]. 2010, 101(10). 3333-3344. [Consultado 13, Julio, 2020]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852410000490>

<sup>233</sup> DARNOKO, D et al. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. Op. cit. p. 1263

## 4.HERRAMIENTAS DE RESOLUCIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS DE TRANSESTERIFICACIÓN

En este capítulo, se muestra la estimación de los parámetros cinéticos con la ayuda del software de MATLAB® R2019b con la licencia institucional de la Universidad ECCI, donde se diseñó una aplicación interactiva, la cual estima las constantes de velocidad para la reacción de transesterificación general y por etapas, además calcula los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Para el ajuste de las concentraciones experimentales al conjunto de ecuaciones diferenciales que conforman el modelo cinético de la transesterificación, se plantea como un problema de optimización no lineal debido a la complejidad de las ecuaciones; en el cual se minimiza la función objetivo, suma al cuadrado del error entre los datos experimentales y datos calculados o la suma al cuadrado ponderado del error; el modelo cinético es integrado por el método de Runge-Kutta de cuarto orden y las constantes cinéticas son estimadas por las funciones optimizadoras *fminsearch* y *fmincon*.

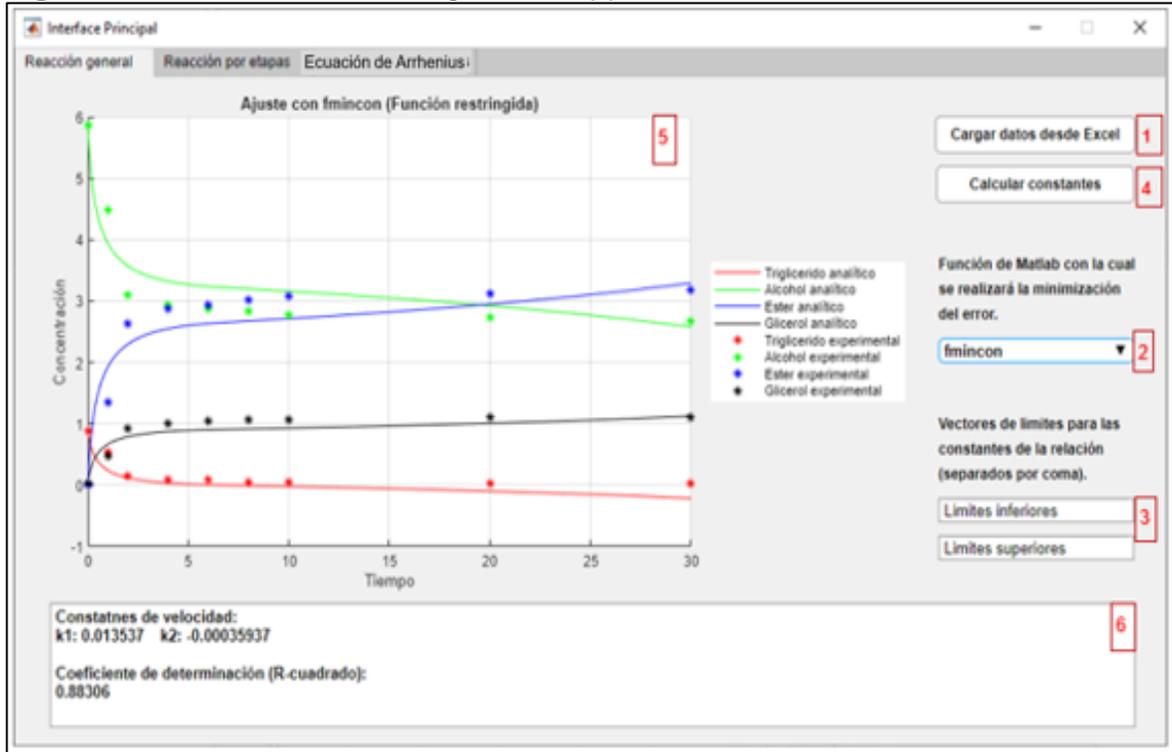
Por otra parte, se calculan la energía de activación y el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius por el método de linealización de las constantes cinéticas a diferentes temperaturas.

### 4.1.APLICACIÓN EN MATLAB®

Se diseñó una aplicación en *App designer* de MATLAB® con el fin de crear una interfaz interactiva con el usuario, en la cual se puedan subir los datos experimentales de las concentraciones de TG, DG, MG, E, GL y A, y calcular las constantes de velocidad de la reacción de transesterificación con el modelo de reacción general y con el modelo de reacción por etapas. Además, permite calcular la energía de activación y la constante pre-exponencial de Arrhenius, al linealizar las constantes de velocidad a diferentes temperaturas. La aplicación se encuentra en el Anexo C contiene tres pestañas, las cuales se especifican a continuación.

**4.1.1.Pestaña de reacción general.** Se muestra en la Figura 9, en el ítem 1\* es el botón “cargar datos en Excel” donde se cargan los datos experimentales a la aplicación desde un archivo Excel; los datos deben estar organizados por columnas de la siguiente manera: tiempo, concentración de TG, A, E y GL para garantizar el buen funcionamiento. Ítem 2, se selecciona la función de minimizado *fmincon* y *fminsearch*. Ítem 3, estas dos casillas se activan para la función *fmincon* donde se deben establecer los límites inferiores y superiores. Ítem 4, es el botón “calcular constantes” con el cual se da inicio al modelado. Ítem 5 se grafican los datos calculados y los datos experimentales. En el Ítem 6, se muestran los valores de las constantes de velocidad y el coeficiente de determinación o correlación. La aplicación permite guardar los datos obtenidos en una hoja nueva de Excel.

**Figura 9.** Pestaña de reacción general. App en MATLAB®

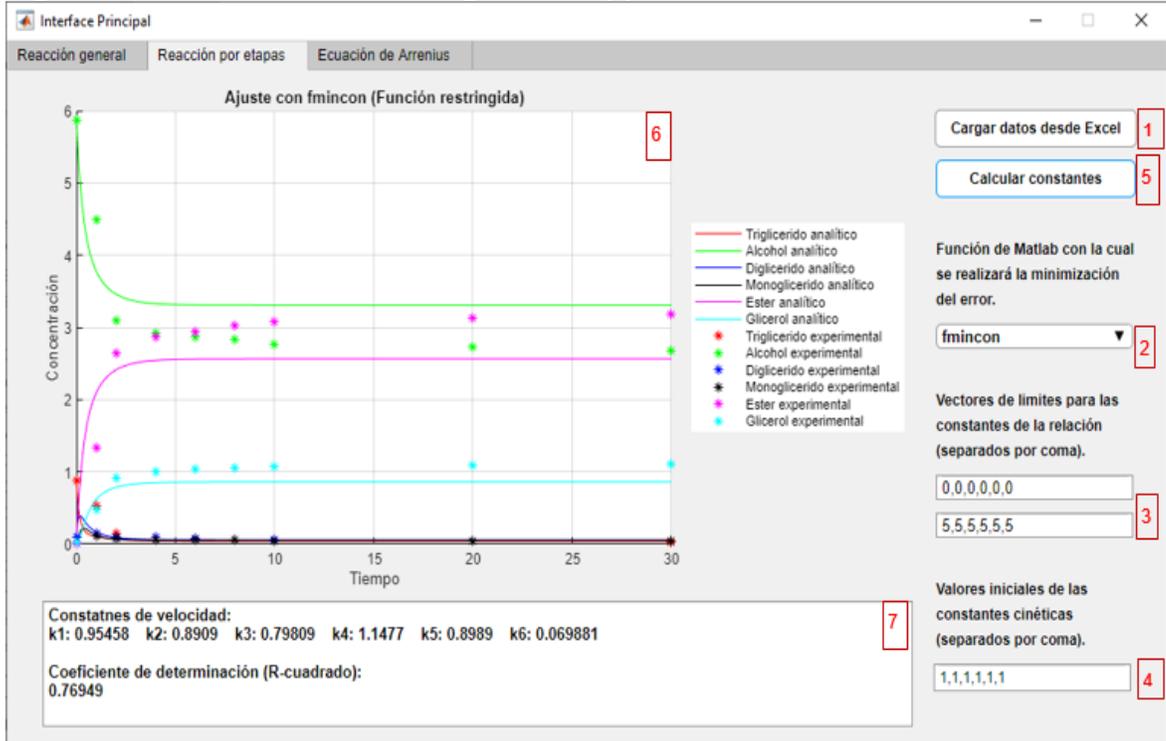


Fuente: Matlab

**4.1.2. Pestaña de reacción por etapas.** Se muestra en la Figura 10, esta pestaña es muy similar a la pestaña reacción general, solo que en el ítem 1\* los datos experimentales cargados se deben organizar por columnas de la siguiente manera: tiempo, concentración de TG, A, DG, MG, E y GL para garantizar el buen funcionamiento. Ítem 2, se selecciona la función de minimizado *fmincon* y *fminsearch*. Ítem 3, estas dos casillas se activan para la función *fmincon* donde se deben establecer los límites inferiores y superiores. Ítem 4, se deben establecer las constantes iniciales. Ítem 5 es el botón “calcular constantes” con el cual se da inicio al modelado. Ítem 6 se grafican los datos calculados y los datos experimentales. En el Ítem 7, se muestran los valores de las constantes de velocidad y el coeficiente de determinación o correlación. La aplicación permite guardar los datos obtenidos en una hoja nueva de Excel.

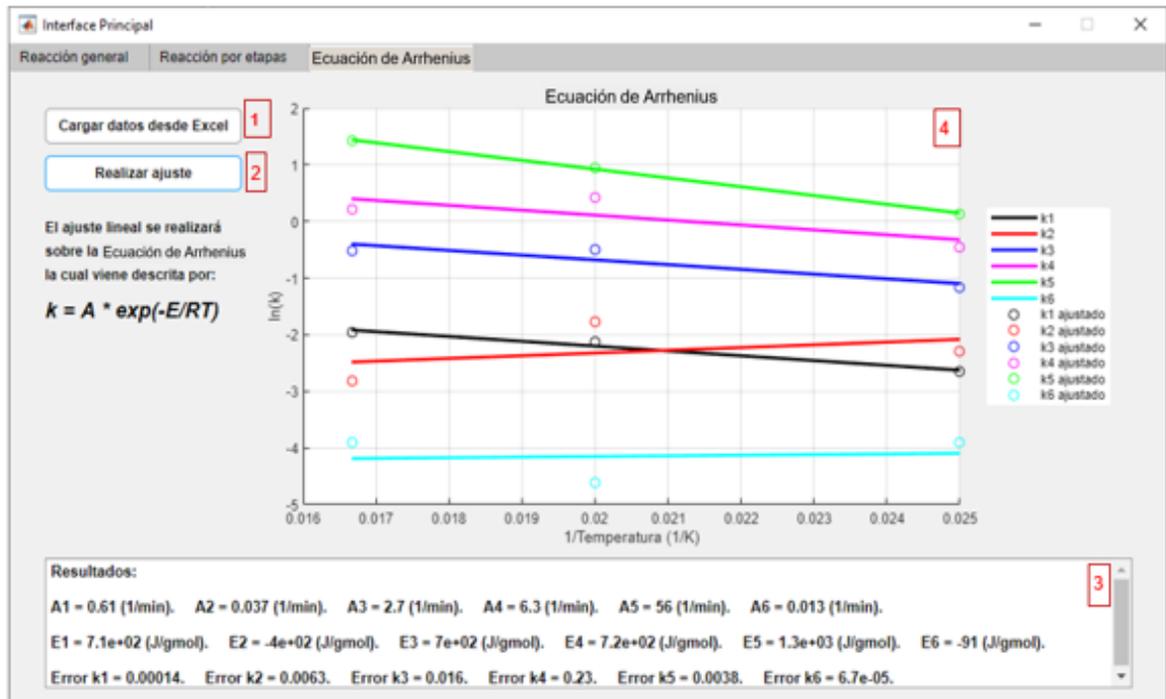
**4.1.3. Pestaña de Ecuación de Arrhenius.** Se muestra en la Figura 11, esta pestaña realiza la linealización de las constantes de velocidad contra la temperatura para hallar la energía de activación y el factor pre exponencial. En el ítem 1\* los datos cargados se deben subir en el siguiente orden de columnas: temperatura en grados Celsius, constantes de velocidad. Ítem 2, es el botón “Realizar ajuste” con el cual se da inicio a la linealización. Ítem 3 se grafican los datos calculados y los datos experimentales. Ítem 4, se muestran los resultados de energía de activación y factores pre-exponenciales.

Figura 10. Pestaña de reacción general. App MATLAB®



Fuente: Matlab

Figura 11. Pestaña Ecuación de Arrhenius. App MATLAB®



Fuente: Matlab

## 4.2.MÉTODO DE ANÁLISIS DE DATOS

Las velocidades de reacción en un reactor Batch o PFR pueden ser calculados diferenciando la concentración contra el tiempo o distancia, generalmente mediante el ajuste curva. La clasificación de los métodos de análisis de datos experimentales se basa si los datos miden directamente la velocidad de reacción (método diferencial) o indirectamente (métodos integrales)<sup>234</sup>.

**4.2.1.Método diferencial.** Este método es aplicable a casos de reacciones no elementales y, por lo tanto, a ecuaciones de compleja solución, pero hace uso de una gran cantidad de datos experimentales para obtener una mayor precisión. Este método posee una ventaja sobre el método integral, ya que es capaz de dar directamente valores de orden de reacción ( $n$ ) y  $k$ <sup>235</sup>.

Dentro de las ventajas que posee el método diferencial, se resalta la versatilidad debido a que, dentro de su sistema de resolución, se encuentra la diferenciación numérica, la cual se divide en método de aproximación a la derivada (véase la Tabla 16) y diferencias finitas, y por último, la diferenciación gráfica que cuenta con método de compensación de área, método de aproximación a la derivada y, finalmente, método de polinomio de orden  $n$ <sup>236</sup>.

**Tabla 16.** Expresiones matemáticas para densidad constante y variable en método de aproximación a la derivada.

Ecuación de Partida		
	Ecuación en función de concentración	Ecuación en función de la conversión
<b>Densidad Constante</b>	$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A$	$\ln\left(\frac{dx_A}{dt}\right) = \ln(kC_{A0}^{n-1}) + n \ln(1 - x_A)$
<b>Densidad Variable</b>		$\ln\left(\frac{dx_A}{dt}\right) = \ln\left[\frac{kC_{A0}^{n-1}}{(1 + \varepsilon_A x_A)^{n-1}}\right] + n \ln(1 - x_A)$
Método de Aproximación a la Derivada		
<b>Densidad Constante</b>	$\ln\left(-\frac{\Delta C_A}{\Delta t}\right) = \ln k + n \ln C_{Ap}$	$\ln\left(\frac{\Delta x_A}{\Delta t}\right) = \ln(kC_{A0}^{n-1}) + n \ln(1 - x_{Ap})$
<b>Densidad Variable</b>		$\ln\left(\frac{\Delta x_A}{\Delta t}\right) = \ln\left[\frac{kC_{A0}^{n-1}}{(1 + \varepsilon_A x_A)^{n-1}}\right] + n \ln(1 - x_{Ap})$

Fuente: Elaboración propia, con base en: ANCHEYTA, J. Irreversible reactions of on component. IN: Chemical Reaction Kinetics: Concepts, Methods and Case Studies. Mexico, City: John Wiley & Sons Ltd.2017. p 55-69

Para reacciones de segundo y tercer orden, se emplean métodos similares a los empleados en el método integral, tales como composición de alimentación

<sup>234</sup> GREEN, Don W and SOUTHARD, Marylee Z. Op.cit 7.10. Determination of mechanism and kinetic

<sup>235</sup> ANCHEYTA, J. Irreversible reactions of on component. IN: Chemical Reaction Kinetics: Concepts, Methods and Case Studies. Mexico, City: John Wiley & Sons Ltd.2017. p 55-69

<sup>236</sup> GARCÍA, S. A. et al. Op. Cit. p. 325

estequiométrica, composición de alimentación no estequiométrica, tanto para ecuaciones elementales y no elementales, y finalmente el método del reactante en exceso<sup>237</sup>.

García et al.,<sup>238</sup> utilizaron el método diferencial, en la producción de biodiésel a partir de *Jatropha curcas L.* realizando una comparación de los parámetros energía de activación y factor de frecuencia obtenidos mediante el desarrollo de los métodos de diferenciación numérica, diferenciación de un polinomio y velocidades iniciales, donde este último presentó un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) más apropiado al ajuste de un modelo lineal. Finalmente, por medio del método de velocidades iniciales se concluyó que el orden de la reacción para este sistema se encuentra entre 1.3 a 1.5.

**4.2.2. Método integral.** Este método es aplicable para datos experimentales dispersos y reacciones elementales; también se fundamenta en el uso de una ecuación de cinética en particular la cual compara tanto datos experimentales como datos calculados con relación a las variables concentración contra tiempo<sup>239</sup>. Para reacciones irreversibles de un componente se tienen órdenes de reacción ( $n$ ) entre  $0 < n < 3$  para poder obtener como resultado una ecuación de línea recta<sup>240</sup>. Dentro de un sistema, se debe tener en cuenta si la densidad es variable (Ecuación 21) o es constante (Ecuación 22) para poder seleccionar correctamente la expresión matemática a utilizar, véase la Tabla 17, para ello, también cabe recalcar que la ecuación variará con relación al orden de la reacción<sup>241</sup>.

**Ecuación 21. Densidad variable**

$$-r_A = C_{Ao} \frac{dx_A}{dt} = kC_{Ao}^n (1 - x_A)^n$$

Fuente: ANCHEYTA, J. Irreversible reactions of on component. IN: Chemical Reaction Kinetics: Concepts, Methods and Case Studies. Mexico, City: John Wiley & Sons Ltd.2017. p 55-69

Donde,

$C_{Ao}$  es la concentración inicial de A,  
 $k$  es la constante de velocidad de la reacción,  
 $x_A$  es la conversión de A en fracción,  
 $n$  es el orden de la reacción.

<sup>237</sup> ANCHEYTA, J. Op. Cit.,p. 55-69

<sup>238</sup> GARCÍA, S. A. et al. Op. Cit. p. 32

<sup>239</sup> Ibíd.

<sup>240</sup> ANCHEYTA, J. Op. Cit.,p. 55-69

<sup>241</sup> GARCÍA, S. A. et al. Op. Cit. p. 325

**Ecuación 22. Densidad constante**

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{1 + \varepsilon_A x_A} \frac{dx_A}{dt} = \frac{kC_{A0}^n (1 - x_A)^n}{(1 + \varepsilon_A x_A)^n}$$

Fuente: ANCHEYTA, J. Irreversible reactions of on component. IN: Chemical Reaction Kinetics: Concepts, Methods and Case Studies. Mexico, City: John Wiley & Sons Ltd.2017. p 55-69

Donde,  $\varepsilon_A$  es el avance de la reacción.

Por otro lado, el método integral para reacciones irreversibles de dos o tres componentes; hay casos particulares en sistemas entre dos componentes, donde el método integral depende de la composición de alimentación, si la reacción es elemental o no y si el sistema posee densidad constante o variable. Los métodos que usan estos sistemas son la composición de alimentación estequiométrica, composición de alimentación no estequiométrica, tanto para ecuaciones elementales y no elementales, y finalmente el método del reactante en exceso<sup>242</sup>.

**Tabla 17.** Expresiones matemáticas para densidad constante y variable en método integral aplicadas en órdenes de reacción

	Sistema Densidad Variable	Sistema Densidad Constante
<b>Reacción Orden Cero</b>	$k = \frac{C_{A0} - C_A}{t} = \frac{C_{A0}x_A}{t}$	$k = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A t} \ln(1 + \varepsilon_A x_A) = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A t} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$
<b>Reacción Primer Orden</b>	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - x_A}$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - x_A} = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{C_{A0} + \varepsilon_A C_A}{C_A + \varepsilon_A C_{A0}} \right)$
<b>Reacción Segundo Orden</b>	$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{x_A}{C_{A0} t (1 - x_A)}$	$k = \frac{1}{C_{A0} t} \left[ \frac{(1 + \varepsilon_A)x_A}{1 - x_A} + \varepsilon_A \ln(1 - x_A) \right]$
<b>Reacción Orden n</b>	$k = \frac{1}{(n - 1)t} [C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}] \quad n \neq 1$	$\int_0^{x_A} \frac{(1 + \varepsilon_A x_A)^{n-1}}{(1 - x_A)^n} dx_A = C_{A0}^{n-1} kt$

Fuente: Elaboración propia, con base en ANCHEYTA, J. Irreversible reactions of on component. IN: Chemical Reaction Kinetics: Concepts, Methods and Case Studies. Mexico, City: John Wiley & Sons Ltd.2017. p 55-69

### 4.3. ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

Las expresiones de velocidad de reacción de la transesterificación muestran un sistema de ecuaciones no lineales, por lo cual para la estimación de sus parámetros cinéticos se debe hacer una regresión no lineal, que analiza los datos experimentales por el método integral (Runge Kutta de cuarto orden), el cual no garantiza estimación de parámetros óptimos sino aproximados<sup>243</sup>. En la Tabla 18 se

<sup>242</sup> ANCHEYTA, J. Op. Cit.,p. 55-69

<sup>243</sup> GREEN, Don W and SOUTHARD, Marylee Z. Op. Cit. 7.10 Determination of Mechanism and Kinetics.

muestran referentes bibliográficos de las metodologías de estimación de los parámetros cinéticos de la transesterificación en MATLAB®.

**Tabla 18.** Metodologías de estimación de parámetros cinéticos de la transesterificación.

Aceite	Tipo de modelo	Método de resolución	Función Objetivo	Fuente
Colza	Reacción de tres etapas reversible	Enjambre de partículas	$f_i = \left( \sum_{i=1}^5 \left( \sum_{k=1}^N \left( \frac{(c_i^k)_{cal} - (c_i^k)_{exp}}{(c_i^{max})_{exp} - (c_i^{min})_{exp}} \right)^2 \right) \right) \left( \frac{100}{N} \right)$	Kadi. M.A et al.
		Runge-Kutta con optimización	$s\% = \left( \sum_i^m \left( \sum_0^t \left( \frac{y_i(t)_{exp} - y_i(t)_{cal}}{y_i(t)_{exp}} \right) \right) \right) \left( \frac{100}{N} \right)$	Komers K. et al.
Variedad de aceites	Modelos según autor: (M1, M2, M3 y M4)	fmincon para minimizar función objetivo y ODE15s	$SEE = \left( \sum_{i=1}^n (y_i(t)_{exp} - y_i(t)_{cal})^2 \right)$	Chhabra P. et al.
Palma	Reacción de tres etapas reversible	ODE45	$SEE = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n (x_{exp,j,i} - x_{cal,j,i})^2$	Abd Hamid, H, et al.

Fuente: elaborado por el autor.

Con la ayuda de MATLAB® se realiza la estimación de los parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación se con dos casos de estudio:

**Caso 1. Reacción de general:** se modela de acuerdo con la Ecuación de velocidad de reacción de orden elemental, Ecuación 23.

**Ecuación 23.** Modelo cinético de la transesterificación general

$$r = -\frac{dC_{TG}}{dt} = k_1 C_{TG} C_A^3 - k_2 C_{GL} C_E^3$$

Fuente: HINDRYAWATI, N. and MANIAM, GP. Novel utilization of waste marine sponge (*Demospongiae*) as a catalyst in ultrasound-assisted transesterification of waste cooking oil. *Ultrason Sonochem* 2015;22:454–62

Donde,

$r$  es la velocidad de la reacción,

$k_1$  es la constante de velocidad hacia adelante

$k_2$  es la constante de velocidad de la reacción reversible.

Además, se tiene en cuenta la relación de la velocidad de consumo/formación de cada componente con la estequiometría de reacción, Ecuación 24.

**Ecuación 24.** Relación estequiométrica y velocidad de reacción.

$$\frac{r_{TG}}{-1} = \frac{r_A}{-3} = \frac{r_{GL}}{1} = \frac{r_E}{3}$$

Fuente: HINDRYAWATI, N. and MANIAM, GP. Novel utilization of waste marine sponge (*Demospongiae*) as a catalyst in ultrasound-assisted transesterification of waste cooking oil. *Ultrason Sonochem* 2015;22:454–62

**Caso 2.** Reacción por etapas: se efectúa de acuerdo con el modelo cinético planteado por Nouredini<sup>244</sup>, sin tener en cuenta las constantes cinéticas de la reacción general (Ecuación 25), ya que estas constantes no afectan la velocidad de reacción.

**Ecuación 25.** Modelo cinético de la transesterificación por etapas

$$\begin{aligned}\frac{d C_{TG}}{dt} &= -k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_E \\ \frac{d C_{DG}}{dt} &= k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_E - k_3 C_{DG} C_A + k_4 C_{MG} C_E \\ \frac{d C_{MG}}{dt} &= k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_E - k_5 C_{MG} C_A + k_6 C_{GL} C_E \\ \frac{d C_E}{dt} &= k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_E + k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_E + k_5 C_{MG} C_A - k_6 C_{GL} C_E \\ \frac{d C_A}{dt} &= -\frac{d C_E}{dt} \\ \frac{d C_{GL}}{dt} &= k_5 C_{MG} C_A - k_6 C_{GL} C_E\end{aligned}$$

Fuente: ISSARIYAKUL, Titipong and DALAI, Ajay K. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2012, 90 (2). 342-350. ISSN: 00084034

Donde  $k_i$  son las constantes de velocidad cinéticos,  $i$  con valores 1, 3 y 4 hacen referencia a las reacciones hacia delante y  $i$  con valores 2, 4, 6 hace referencia a las reacciones reversibles.

**4.3.1.Optimización.** La optimización se utiliza para determinar los puntos extremos, máximo o mínimo de una función con o sin restricciones con el cálculo diferencial. La formulación de los problemas de optimización incluyen un modelo matemático, una función objetivo que cuantifica un criterio para extremar, variables decisión y restricciones de desigualdad<sup>245</sup>, la descripción general se muestra en la Ecuación 26.

<sup>244</sup> NOUREDDINI, H. And ZHU, D. Op. Cit.

<sup>245</sup> GREEN, Don W and SOUTHARD, Marylee Z. Op. Cit. 7.10 Optimization.

**Ecuación 26.** Formulación general de los problemas de optimización

$$\min f(x, y), \text{ o, } \max f(x, y) = \min(-f(x, y))$$

$$\text{sujeto a } h(x, y) = 0, g(x, y) \leq 0 \text{ donde } x \in R^n, y \in \{0,1\}^t$$

Fuente: GREEN, Don W and SOUTHARD, Marylee Z. 3.8 Optimization. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th edition. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2019

Donde,

$f(x, y)$  es la función objetivo,

$h(x, y) = 0$  son las ecuaciones que describen el sistema

$g(x, y) \leq 0$  son las restricciones de desigualdad d

$x$  variables continuas pertenecientes a  $n$  un vector real

$y$  es variables discretas pertenecientes a  $t$  un vector que puede tomar valores 0 y 1.

**4.3.2.Función objetivo.** Para las regresiones no lineales se plantea como función objetivo la minimización de la suma de los errores cuadrados, SSE, entre los datos simulados y los datos experimentales (Ecuación 27); además requiere de una solución numérica iterativa y una estimación inicial de los parámetros y su rango de factibles para lograr la mejor aproximación de los parámetros<sup>246</sup>.

**Ecuación 27.** Suma de los errores al cuadrado.

$$SSE = \sum_{n:1}^n \sum_{i=1}^i (C_{i,Exp} - C_{i,cal})^2$$

Fuente: elaborado por el autor con base en: CHHABRA, Pulkit, et al. Practically Useful Models for Kinetics of Biodiesel Production. ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING. [En línea]. 2019, 7 (5). 4983-4992. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.repository.cam.ac.uk/handle/1810/291456>

Donde,

$C_{i,Exp}$  son las concentraciones experimentales del componente

$C_{i,cal}$  son las concentraciones calculadas

$i$  es el número de componentes de la reacción

$n$  el número de muestras en el tiempo.

Debido a que la estimación de parámetros es para múltiples reacciones, se puede modificar la función objetivo con el fin de darles a todas las reacciones reversibles, la cual se hace según lo expuesto por Froment<sup>247</sup> y la modificación se muestra en la Ecuación 28.

<sup>246</sup> Ibíd.

<sup>247</sup> FROMENT, G. F. The kinetics of complex catalytic reactions. Chemical Engineering Science. [en línea]. 1987, 42 (5). 1073-1087. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80057-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80057-X)

**Ecuación 28.** Suma de los errores al de cuadrados ponderados.

$$WSSE = \sum_{n:1}^n \sum_{i=1}^i \frac{(C_{i,Exp} - C_{i,cal})^2}{\sigma_i^2}$$

Fuente: FROMENT, G. F. The kinetics of complex catalytic reactions. Chemical Engineering Science. [En línea] .1987, 42 (5). 1073-1087. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80057-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80057-X)

Donde  $\sigma_i^2$  es la varianza de cada compuesto i, la cual se calcula a partir de la suma de los cuadrados de los residuos entre los datos experimentales y la media de cada componente, Ecuación 29.

**Ecuación 29.** Varianza y la media de los experimentos.

$$\sigma_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,Exp} - \mu_i)^2}{n - 1}$$

$$\mu_i = \frac{\sum_{i=1}^n (maxC_{i,Exp} - minC_{i,Exp})}{n}$$

Fuente: FROMENT, G. F. The kinetics of complex catalytic reactions. Chemical Engineering Science. [En línea] .1987, 42 (5). 1073-1087. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80057-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80057-X)

Donde

$\mu_i$  es la media de los datos experimentales,

$maxC_{i,Exp}$  es el valor máximo de los datos experimentales,

$minC_{i,Exp}$  es el mínimo de los datos experimentales.

**4.3.3.Método de Runge-Kutta.** Es un método numérico útil para la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) con orden de convergencia de 4, cuyos valores iniciales reemplazados en la Ecuación 30 dan solución al problema.<sup>248</sup> Este método resuelve ecuaciones diferenciales de acuerdo con la Ecuación 31.

**Ecuación 30.** Método Runge-Kutta

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

Fuente: BURDEN, R. et FAIRES, J. Douglas. 5.4 Runge-Kutta Methods. In: *Numerical analysis*. Boston, USA: 9th edition, 2010, pp.288 ISBN 0-358-7333519.

Dónde  $h$  es el paso que toma la Ecuación 30, a mayor número de pasos, menor el error entre el dato calculado y el dato real y  $y_n$  es la variable dependiente. Para hallar las cantidades pertenecientes a k, se calcula con la ecuación 31:

<sup>248</sup> BURDEN, R. et FAIRES, J. Douglas. 5.4 Runge-Kutta Methods. In: *Numerical analysis*. Boston, USA: 9th edition, 2010,pp.288 ISBN 0-358-7333519.

**Ecuación 31.** Conjunto de ecuaciones método Runge-Kutta

$$\begin{aligned}k_1 &= f(x_n, y_k) \\k_2 &= f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_k + \frac{h}{2}k_1\right) \\k_3 &= f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_k + \frac{h}{2}k_2\right) \\k_4 &= f(x_n + h, y_k + hk_3)\end{aligned}$$

Fuente: BURDEN, R. et FAIRES, J. Douglas. 5.4 Runge-Kutta Methods. In: *Numerical analysis*. Boston, USA: 9th edition, 2010, pp.288 ISBN 0-358-7333519.

Donde  $x_n$  es la variable independiente. Cada función depende de la condición inicial pero también depende del estado anterior, lo que quiere decir que  $k_2$  hallará su valor usando el dato calculado en  $k_1$  y así sucesivamente. Un método que permite comparar Runge-Kutta cuando posee un orden inferior se describe como el método RK de cuarto orden, como su nombre lo menciona, requiere cuatro evaluaciones por paso seleccionado, tres pasos más que el método de Euler; esto hará que un orden superior de Runge-Kutta de cuarto orden, proporciones respuestas más precisas que el método de Euler cuyo paso es cuatro en tamaño<sup>249</sup>.

Además de aplicar métodos que involucren un paso de cuarto, se pueden involucrar pasos superiores de quinto, sexto, séptimo orden siempre y cuando se emplee un tamaño de paso  $h$  apropiado. Los valores obtenidos siempre tendrán un error en cuanto a su cálculo, para esto es necesario emplear métodos que permitan determinar la precisión de los valores obtenidos, uno de los más usados, es el método Runge-Kutta-Fehlberg. Cuya técnica se fundamenta en usar el método de Runge-Kutta con un error de truncamiento de quinto orden, Ecuación 32, calculando dos estimaciones para un nuevo dato empleando dos errores de diferente orden, error local en Runge-Kutta de cuarto orden, Ecuación 33 y 34<sup>250</sup>.

**Ecuación 32.** Error para Runge-Kutta quinto orden

$$\hat{w}_{i+1} = w_i + \frac{16}{135}k_1 + \frac{6656}{12825}k_3 + \frac{28561}{56430}k_4 + \frac{9}{50}k_5 + \frac{2}{55}k_6$$

Fuente: BURDEN, R. et FAIRES, J. Douglas. 5.4 Runge-Kutta Methods. In: *Numerical analysis*. Boston, USA: 9th edition, 2010, pp.296 ISBN 0-358-7333519.

<sup>249</sup> *Ibíd.* Pp 288

<sup>250</sup> *Ibíd.* pp. 297

Este método depende del cálculo de  $h$  para hallar los primeros valores de  $\hat{w}_{i+1}$  y  $w_{i+1}$ , Ecuaciones 33 y 34, posteriormente para hacer el cálculo de  $q$  cuyo propósito es rechazar o predecir la elección principal de  $h^{251}$ . Una forma de aplicar este error en forma de algoritmo, se muestra en el Anexo D.

**Ecuación 33. Error para Runge-Kutta cuarto orden**

$$w_{i+1} = w_i + \frac{25}{216}k_1 + \frac{1408}{2565}k_3 + \frac{2197}{4104}k_4 + \frac{1}{5}k_5$$

Fuente: BURDEN, R. et FAIRES, J. Douglas. 5.4 Runge-Kutta Methods. In: *Numerical analysis*. Boston, USA: 9th edition, 2010, pp.296 ISBN 0-358-7333519

**Ecuación 34. Conjunto de coeficientes k**

$$k_1 = hf(t_i, w_i)$$

$$k_2 = hf\left(t_i + \frac{h}{4}, w_i + \frac{k_1}{4}\right)$$

$$k_3 = hf\left(t_i + \frac{3h}{8}, w_i + \frac{3}{32}k_1 + \frac{9}{32}k_2\right)$$

$$k_4 = hf\left(t_i + \frac{12h}{13}, w_i + \frac{1932}{2197}k_1 - \frac{7200}{2197}k_2 + \frac{7296}{2197}k_3\right)$$

$$k_5 = hf\left(t_i + h, w_i + \frac{439}{216}k_1 - 8k_2 + \frac{3680}{513}k_3 - \frac{845}{4104}k_4\right)$$

$$k_6 = hf\left(t_i + \frac{h}{2}, w_i - \frac{8}{27}k_1 + 2k_2 - \frac{3544}{2565}k_3 + \frac{1859}{4104}k_4 - \frac{11}{40}k_5\right)$$

Fuente: BURDEN, R. et FAIRES, J. Douglas. 5.4 Runge-Kutta Methods. In: *Numerical analysis*. Boston, USA: 9th edition, 2010, pp.296 ISBN 0-358-7333519

Para su uso en MATLAB® simplemente se definen a partir del argumento de entrada *fun* se define el número de iteraciones  $n$ , el punto inicial del intervalo  $a$ , el punto final del intervalo  $b$  y las condiciones iniciales de la variable dependiente; bajo el bucle *for* se inserta el conjunto de funciones cuyo valor se hallará después de cierto número de iteraciones<sup>252</sup>, el código se muestra en la Figura 12.

<sup>251</sup> Burden, Op. Cit., p. 297

<sup>252</sup> ARNALDOS, P. Algunos aspectos matemáticos relacionados con la predicción de la calidad de frutas y hortalizas en atmósferas modificadas. [En línea]. 2008. Anexo V. [Consultado 13, julio, 2020] Disponible en: <https://repositorio.upct.es/handle/10317/282>

**Figura 12.** Código de Runge-Kutta

```

%% Runge Kutta 4 orden
function res = RK4(sec,span,cini)
%% Condición inicial
y = zeros(length(span),length(cini));
y(1,:) = cini;
%% Método numérico
counter = 0;
h = span(2)-span(1);
for i = 1:length(span)-1
    counter = counter+1;
    k1 = h*sec(span(i),y(i,:));
    k2 = h*sec(span(i)+h/2,y(i,:)+k1/2);
    k3 = h*sec(span(i)+h/2,y(i,:)+k2/2);
    k4 = h*sec(span(i)+h,y(i,:)+k3);
    sumk=(k1+(2*k2)+(2*k3)+k4)/6;
    y(i+1,:) = y(i,:)+sumk;
end
res = y;
end

```

Fuente: elaboración propia

**4.3.4.Herramientas de optimización.** Se utilizaron las funciones de *fmincon* y *fminsearch* para minimizar la función objetivo, variando los parámetros cinéticos  $k_i$ , las funciones se explican a continuación:

**4.3.4.1.Función *fmincon*.** Esta herramienta de optimización no lineal permite realizar una minimización con restricciones para encontrar un valor escalar que compone a la función objetivo, el problema, según MATLAB®, se especifica en la Ecuación 35.

**Ecuación 35.** Especificaciones de *fmincon*

$$\min f(x) \begin{cases} c(x) > 0 \\ Ceq(x) = 0 \\ A \cdot x \leq b \\ Aeq \cdot x = beq \\ lb < x < ub \end{cases}$$

Fuente: MATHWORKS. *fmincon* [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, Agosto, 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html>

Donde,

$A$  y  $Aeq$  son matrices.

$f$ ,  $x$ ,  $b$ ,  $beq$ ,  $lb$ ,  $ub$  son vectores.

$c(x)$  y  $Ceq(x)$  son funciones que devuelven un vector.

$c(x)$ ,  $Ceq(x)$  y  $f(x)$  pueden ser funciones no lineales. La función *fmincon* utiliza una serie de argumentos tanto de entrada como de salida que permitirán al usuario llegar a la solución para el problema requerido<sup>253</sup>, éstos se evidencian en la Ecuación 36.

<sup>253</sup> MATHWORKS. *fmincon* [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, Agosto, 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html>

### Ecuación 36. Código de fmincon

$$\begin{aligned} [x, fval, exitflag, grad, hessian] \\ = fmincon(fun, x_0, A, b, Aeq, beq, lb, ub, nonlcon, options) \end{aligned}$$

Fuente: MATHWORKS. fmincon [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, Agosto, 2020].  
Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html>

Donde,

Los argumentos de entrada y función son:

*fun*: identificador de función/nombre de función,

*x<sub>0</sub>*: vector real/Matriz real,

*A*: restricciones de desigualdad lineal/especificada como matriz,

*b*: restricciones de desigualdad lineal/especificada como vector,

*Aeq*: restricciones de igualdad lineal/ especificada como matriz,

*beq*: restricciones de igualdad lineal/ especificada como vector,

*lb*: límite inferior,

*ub*: límite superior,

*nonlcon*: función que computa las desigualdades no lineales y las restricciones de igualdad,

*options*: estructura de parámetros que permite insertar opciones de optimización.

Argumento de salida:

*x*: solución,

*fval*: valor solución de la función objetivo,

*exitfla*: función detenida de *fmincon*,

*output*: información sobre el proceso de optimización,

*lambda*: multiplicadores de Lagrange en la solución,

*grad*: gradiente en la solución

*hessian*: aproximación Hessiana

El argumento de entrada *options* es importante debido a que dentro de todas las funciones que se pueden emplear para el desarrollo de problemas de optimización no lineales, se encuentra una variedad de algoritmos como reflexivo de la región de confianza, SQP, conjunto activo y punto interior. Para el código desarrollado se centró en el algoritmo del conjunto activo o Active Set. (Un ejemplo de la aplicación del código de fmincon se muestra en el Anexo F)

El Algoritmo del conjunto activo o Active Set: se basa en la solución de las ecuaciones de Karush-Kun-Tucker (KKT), se muestran en la Ecuación 37. Las ecuaciones de KKT son condiciones necesarias para la optimalidad de un problema de optimización restringido<sup>254</sup>.

<sup>254</sup> MATHWORKS. fmincon Active Set Algorithm [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, Agosto, 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/constrained-nonlinear-optimization-algorithms.html#brnox01>

### Ecuación 37. Ecuaciones KKT

$$\begin{aligned} \nabla f(x^*) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \nabla G_i(x^*) &= 0 \\ \lambda_i \nabla G_i(x^*) &= 0, \quad i = 1, \dots, m_e \\ \lambda_i &\geq 0, \quad i = m_e + 1, \dots, m \end{aligned}$$

Fuente: MATHWORKS. fmincon Active Set Algorithm [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, Agosto, 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/constrained-nonlinear-optimization-algorithms.html#brnox01>

Donde

$\nabla f(x^*)$  Gradiente de la función objetivo

$x^*$  mínimo global

$G_i$  son las restricciones

$\lambda_i$  son los múltiplos de Lagrange ( $i = 1, \dots, m$ )

La primera ecuación de KKT describe la cancelación de los gradientes entre la función objetivo y las restricciones activas de una solución  $x^*$ . Para lograrlo la cancelación es necesario balancear con los multiplicadores de Lagrange las desviaciones de magnitud de las funciones objetivo y las restricciones. Con la segunda ecuación nos expresa que sólo las restricciones activas pueden ser incluidos en la operación de cancelación. Para la resolución de KKT es necesario la implantación de programación cuadrática secuencial (SQP) y subproblema de QP (ver Anexo E).

**4.3.4.2. Función *fminsearch*.** Esta función a diferencia de *fmincon* no posee restricciones, por lo que su uso es más sencillo, pero no garantiza que la solución converja siempre en un mínimo local; esta función se representa como  $\min f(x)$  y su objetivo es encontrar el mínimo de una función multivariable escalar no lineal, donde toma un valor inicial y devuelve un valor  $x$ , el cual es un minimizador local de la función<sup>255</sup>. Al igual que la función *fmincon* ésta posee argumentos de entrada y salida, los cuales se representan en la Ecuación 38.

### Ecuación 38. Código de fminsearch

$$[x, fval, exitflag, output] = fminsearch(fun, x_0, options)$$

Fuente: MATHWORKS. Fminsearch [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 13, julio, 2020]. Disponible en: <https://es.mathworks.com/help/optim/ug/fminsearch.html#d120e61323>

Donde,

argumento de entrada y su función:

$fun$ : identificador de función/nombre de función,

$x_0$ : vector real/Matriz real,

<sup>255</sup> MATHWORKS. Fminsearch [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 13, julio, 2020]. Disponible en: <https://es.mathworks.com/help/optim/ug/fminsearch.html#d120e61323>

*options*: estructura de parámetros que permite insertar opciones de optimización.

argumento de salida

*x*: solución,

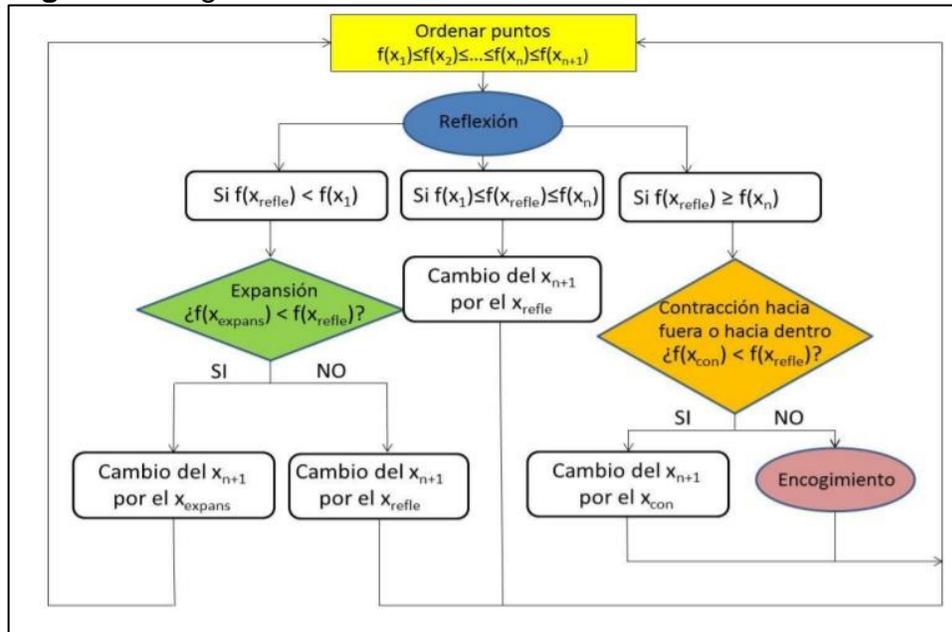
*fval*: valor solución de la función objetivo,

*exitfla*: función detenida de *fminsearch*,

*output*: información sobre el proceso de optimización.

Esta función hace uso del algoritmo simplex de Nelder-Mead que se basa en la construcción de símplex para lograr una aproximación al punto óptimo sin necesidad de derivar la función objetivo.

**Figura 13.** Algoritmo Nelder-Mead



Fuente: PORTILLO, M. Estudio experimental y modelado de la cinética de catalizadores basados en sulfuro de molibdeno para la síntesis de etanol. p.153-155. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=104616>

La Figura 13 muestra cómo el algoritmo, inicialmente, crea un simplex donde ordena los valores de la función objetivo de forma creciente, seguida de una selección de parámetros dados por los coeficientes de reflexión, expansión y contracción. El algoritmo encuentra el suficiente progreso después de una serie de nuevos simplex hasta que éste logre hallar el mínimo de la función objetivo<sup>256</sup>. Un ejemplo de la

<sup>256</sup> MATHWORKS. Fminsearch algorithm. [Sitio Web] Matlab Support. [consultado 11, agosto 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/matlab/math/optimizing-nonlinear-functions.html#bsgppq6p-11>

aplicación de *fminsearch* y el algoritmo completo se muestran en el Anexo F y Anexo G, respectivamente.

**4.3.5. Validación de datos.** La validación de datos es un proceso mediante el cual se comprueba la integridad de los datos introducidos, esto se realiza mediante una comparación gráfica de los datos experimentales con los datos calculados. Un método utilizado para comprobar la certeza y fiabilidad de los datos es el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) que, matemáticamente, se define por la Ecuación 39:

**Ecuación 39.** Ecuación coeficiente de determinación ( $R^2$ )

$$R^2 = \frac{\sum_{t=1}^T (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{t=1}^T (Y_i - \bar{Y})^2}$$

Fuente: UNIVERSIDAD DE CANTABRIA. El modelo de regresión lineal múltiple: estimación. [Sitio Web]. [Consultado 13, julio, 2020]. Disponible en: [https://ocw.unican.es/pluginfile.php/1127/course/section/1352/Ppt\\_Ch3\\_G942\\_14-15.pdf](https://ocw.unican.es/pluginfile.php/1127/course/section/1352/Ppt_Ch3_G942_14-15.pdf)

Donde el numerador representa la varianza de los datos estimados por el modelo y el denominador representa la varianza de los datos observados, una forma de interpretar dicho coeficiente, cuyo valor está dado por  $0 \leq R^2 \leq 1$ , es que cuando el valor es más cercano a 1, los datos calculados se ajustan correctamente y se reduce el error con los datos experimentales; caso contrario si se tiene un coeficiente de determinación cercano a 0<sup>257</sup>.

**4.3.6. Caso 1 - Reacción general.** Se modelaron los parámetros cinéticos tomando como referencia los valores experimentales de las concentraciones de TG, A, E y GL durante la transesterificación del aceite de palma del artículo titulado "Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil" de Issariyakul y Dalai<sup>258</sup> (Tabla 19), se utilizó el método de Runge-Kutta de cuarto orden para integrar el modelo cinético de la Ecuación 24 y 25, se probaron las funciones *fminsearch* y *fmincon* para minimizar la función objetivo del suma del error por mínimos cuadrados (SSE).

Para la función *fmincon*, se restringieron las constantes de velocidad al establecer como límite inferior una matriz de 0 y como límite superior una matriz de 5; mientras que la función *fminsearch* no acepta restricciones. Tanto para la función *fminsearch* y *fmincon* se estableció una matriz de 1 como constantes iniciales de las iteraciones.

<sup>257</sup> NOVALES, Alfonso. [En línea]. Universidad Complutense: 2010. 35 p. Disponible en: <https://www.ucm.es/data/cont/docs/518-2013-11-13-Analisis%20de%20Regresion.pdf>

<sup>258</sup> ISSARIYAKUL, Titipong and DALAI, Ajay K. Op. Cit.

**Tabla 19.** Datos experimentales de Issariyakul y Dalai.

Temperatura 60 ° C							
Nº	TIEMPO (min)	Concentración (mol/L)					
		TG	DG	MG	E	A	GL
1	0	0.884	0.1015	0	0	5.8715	0.024
2	1	0.527	0.154	0.116	1.343	4.493	0.472
3	2	0.1495	0.1	0.0815	2.6415	3.093	0.917
4	4	0.0885	0.0875	0.068	2.8765	2.928	1.0105
5	6	0.079	0.0745	0.0625	2.9475	2.8755	1.035
6	8	0.0575	0.0665	0.0545	3.0195	2.8275	1.0625
7	10	0.05	0.0595	0.048	3.077	2.771	1.0685
8	20	0.0355	0.046	0.0415	3.13	2.727	1.098
9	30	0.0245	0.052	0.047	3.1885	2.679	1.1145

Fuente: ISSARIYAKUL, Titipong and DALAI, Ajay K. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. Canadian Journal of Chemical Engineering. 2012, 90 (2). 342-350.ISSN: 00084034

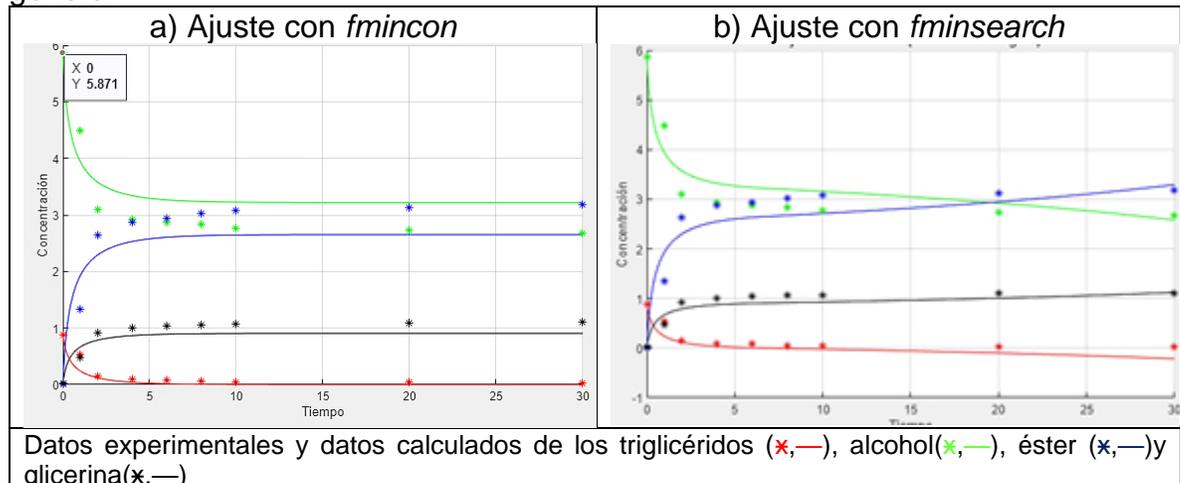
Los valores de las constantes cinéticas y el coeficiente de correlación se muestran en la Tabla 20 y en la Gráfica 14 se comparan el ajuste de los datos experimentales y los datos calculados con *fmincon* y *fminsearch*.

**Tabla 20.** Parámetros cinéticos de la reacción general

Constantes de velocidad	Función de optimización	
	<i>fmincon</i>	<i>fminsearch</i>
$K_1$	0.013376	0.013537
$K_2$	1.9141 e-11	-0.00035937
$R^2$	0.8249	0.88306

Fuente: Elaboración propia.

**Gráfica 14.** Comparación de datos experimentales y datos calculados- Reacción general



Fuente: Aplicación Matlab.

Se observa que con la función *fminsearch* se consigue el mejor ajuste a los datos experimentales al obtener un  $R^2$  de 0.88306, pero para lograr esto obtiene un valor negativo de la constante de velocidad  $k_2$ , este valor negativo indica que el balance de masa no se cumple, ya que se obtienen concentraciones negativas para los TG después de los 5 minutos de reacción. Por otro lado, la función *fmincon* muestra un coeficiente de correlación de 0.8249, donde  $k_1$  es mayor a  $k_2$  lo que nos indica que la velocidad de reacción hacia delante es mayor que la velocidad de las reacciones reversible.

**4.3.7.Caso 2 - Reacción por etapas.** Para la reacción por etapas se toman los datos experimentales de las concentraciones de TG, DG, MG, A, E y GL del artículo de Issariyakul y Dalai<sup>259</sup> (Tabla 19), de igual forma se utilizó el método de Runge-Kutta de cuarto orden para integrar el modelo cinético conformado por el sistema de seis ecuaciones diferenciales, Ecuación 27, se probaron las funciones *fminsearch* y *fmincon* para minimizar la función objetivo. En este caso se comparó la función objetivo de SSE y WSSE.

Para la función *fmincon*, se restringieron las constantes de velocidad al establecer como límite inferior una matriz de 0 y como límite superior una matriz de 5; mientras que la función *fminsearch* no acepta restricciones. Tanto para la función *fminsearch* y *fmincon* se estableció una matriz de 1 como constantes iniciales de las iteraciones.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la regresión no lineal en la Tabla 21 y Gráfica 15, tomando la suma del cuadrado del error como función objetivo, Ecuación 26.

**Tabla 21.** Parámetros cinéticos de la reacción por etapas con SSE

Constantes de velocidad	Función de optimización		Resultados de Issariyakul
	<i>fmincon</i>	<i>fminsearch</i>	
$K_1$	0.31592	0.26251	0.14
$K_2$	0	1.3014	0.06
$K_3$	0.42152	1.6746	0.6
$K_4$	0	0.22076	1.24
$K_5$	0.64063	1.6789	4.18
$K_6$	0	-0.10078	0.02
$R^2$	0.93851	0.95053	-

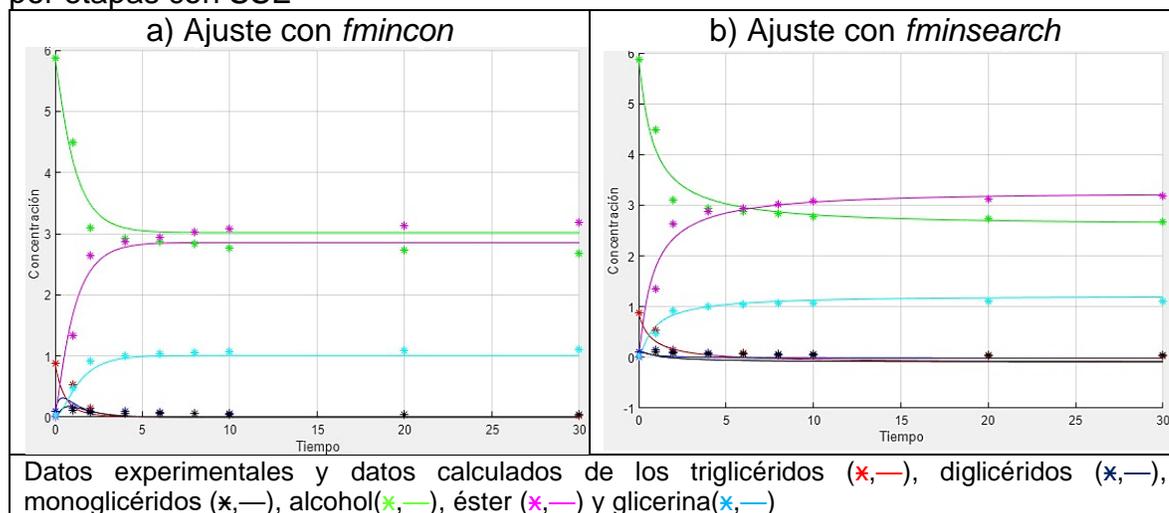
Fuente: elaboración propia

Por otra parte, la función *fmincon* presenta un buen ajuste a los datos experimentales, sin embargo, las constantes de velocidad de las reacciones

<sup>259</sup> ISSARIYAKUL, Titipong and DALAI, Ajay K. Op. Cit.

regresivas,  $k_2$ ,  $k_4$  y  $k_6$ , tienden al límite inferior, ya que la función *fmincon* las desprecia al no darles un peso dentro de la función objetivo. Lo anterior se comprobó al variar los límites inferiores y al calcular las constantes reversibles toman el valor del límite inferior.

**Gráfica 15.** Comparación de datos experimentales y datos calculados- Reacción por etapas con SSE



Fuente: Aplicación Matlab.

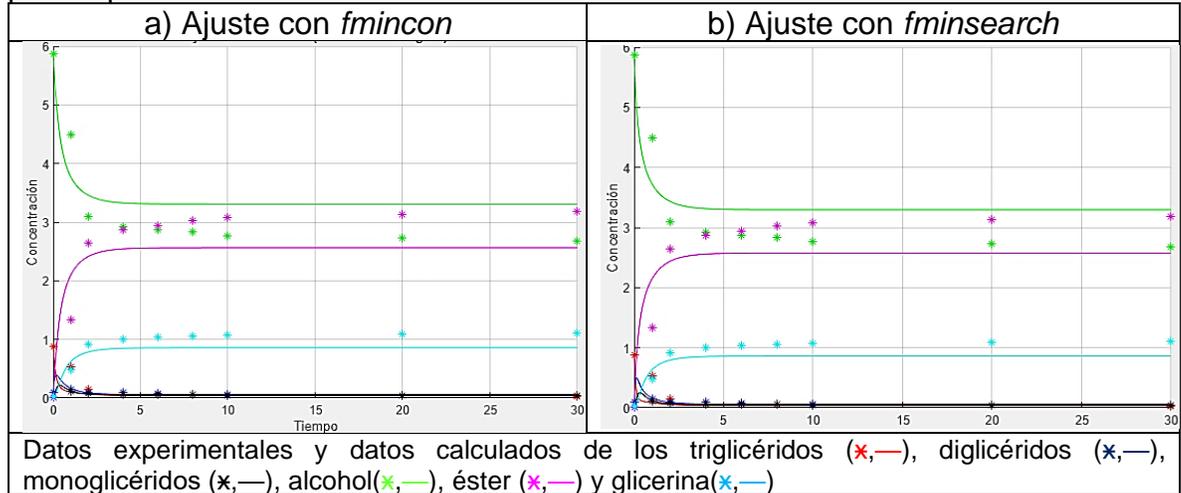
En razón a lo anteriormente expuesto, se decidió modificar la función objetivo y calcular las constantes cinéticas al minimizar WSSE con *fmincon* y *fminsearch*, esto con el fin de darles un factor de peso a cada reacción dentro el cálculo del error. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 22 y el ajuste con los datos experimentales se muestra en la Gráfica 16.

**Tabla 22.** Parámetros cinéticos de la reacción por etapas con WSSE

Constantes de velocidad	Función de optimización		Resultados de Issariyakul
	<i>fmincon</i>	<i>fminsearch</i>	
$K_1$	0.95458	1.794822	0.14
$K_2$	0.8909	1.470414	0.06
$K_3$	0.42152	0.77454	0.6
$K_4$	1.1477	1.122969	1.24
$K_5$	0.8989	0.856775	4.18
$K_6$	0.069881	0.065327	0.02
$R^2$	0.76949	0.769518	-

Fuente: elaboración propia

**Gráfica 16.** Comparación de datos experimentales y datos calculados- Reacción por etapas con WSSE



Fuente: Aplicación Matlab.

Con base en la Tabla 22, se determina que el ajuste es similar para *fminsearch* y *fmincon* teniendo un coeficiente de correlación 0.769; pero se observa que los datos obtenidos difieren de los datos encontrados por Issarayikul, con un rango de variación del error absoluto entre 0.05 a 3.3 para el caso de *fmincon* y 0.015 a 2.4 para *fminsearch*,

Al confrontar los datos obtenidos con SSE y WSSE, se obtiene que la función objetivo SSE presenta altos coeficientes de determinación sobre 0.93 lo que indica un buen ajuste a los datos experimentales, pero presenta problemas en la obtención de las constantes de las reacciones reversibles y en el caso de *fminsearch* obtienen datos negativos. Mientras que los datos obtenidos con WSSE, el coeficiente de determinación es de 0.76 lo cual indica un ajuste medio a los datos; sin embargo, todas las constantes cinéticas participan del ajuste sin depender de los límites inferior ni superior.

#### 4.4.ESTIMACIÓN DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

La estimación de la energía de activación, se realizó por medio de los datos presentados en la Tabla 23 mediante la linealización de la Ecuación de Arrhenius, mostrada en la Ecuación 40.

**Ecuación 40.** Linealización de ecuación de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Fuente: elaboración propia.

Donde  $\ln k$ ,  $\ln A$  y  $-\frac{E_a}{RT}$  son equivalentes a  $y$ ,  $b$  y  $mx$ , respectivamente, en la ecuación de una línea recta, con su pendiente definida en  $-\frac{E_a}{R}$ .

**Tabla 23.** Constantes de velocidad obtenidos por Issariyakul y Dalai.

Constantes de velocidad						
T (°C)	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	k <sub>5</sub>	k <sub>6</sub>
40	0.07	0.1	0.31	0.64	1.15	0.02
50	0.12	0.17	0.61	1.52	2.56	0.01
60	0.14	0.06	0.6	1.24	4.18	0.02

Fuente: ISSARIYAKUL, Titipong and DALAI, Ajay K. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. Canadian Journal of Chemical Engineering. 2012, 90 (2). 342-350. ISSN: 00084034

Dentro del software de MATLAB® el ajuste se realiza por medio de diferentes funciones; la aplicación del comando Polyfit fue partícipe del ajuste de curvas mediante mínimos cuadrados<sup>260</sup>, la sintaxis para este comando se muestra en la Ecuación 41:

**Ecuación 41.** Definición de P para el comando Polyfit

$$p = \text{polyfit}(x, y, n)$$

Fuente: MATHWORKS. Polyfit. [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, agosto 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/matlab/ref/polyfit.html#d120e56839>

Donde su principal función es devolver los coeficientes para un polinomio que posee grado n y posee una mejor solución para los datos presentes en el eje y<sup>261</sup>.

**Ecuación 42.** Definición de P, S para el comando Polyfit

$$(p, s) = \text{polyfit}(x, y, n)$$

Fuente: MATHWORKS. Polyfit. [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, agosto, 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/matlab/ref/polyfit.html#d120e56839>

En la Ecuación 42 se muestra la definición para la devolución de una estructura s, la cual representa un argumento de salida que hace una estimación del error y un coeficiente p, que describe los coeficientes polinómicos ajustados para mínimos cuadrados; finalmente, en la Ecuación 43 se muestra la última definición involucrada

<sup>260</sup> MACÍAS, J. Manual de introducción a MATLAB. BOOK. 2002., p.39 (13/08/2020). Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/260392032\\_Manual\\_de\\_introduccion\\_a\\_Matlab](https://www.researchgate.net/publication/260392032_Manual_de_introduccion_a_Matlab)

<sup>261</sup> MATHWORKS. Polyfit. [Sitio Web] Matlab Support. [consultado 11, agosto,2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/matlab/ref/polyfit.html#d120e56839>

en el comando Polyfit, el cual devuelve el valor de  $\mu$  que representa un valor de centrado y escalado por medio de un vector de dos elementos<sup>262</sup>. El código empleado en este trabajo se puede visualizar en el Anexo H.

**Ecuación 43.** Definición de P,S, MU para el comando Polyfit

$$(p, s, \mu) = polyfit(x, y, n)$$

Fuente: MATHWORKS. Polyfit. [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, agosto 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/matlab/ref/polyfit.html#d120e56839>

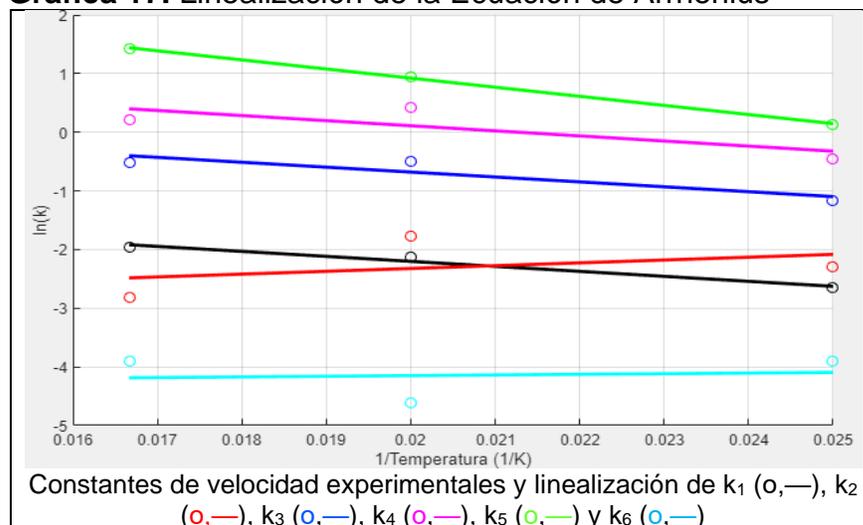
Los resultados se muestran en la Tabla 24 y la Gráfica 17, donde las reacciones de  $TG \rightarrow DG$  y  $MG \rightarrow G$ , los valores de energía de activación para la reacción directa (710 y 1300  $Jgmol^{-1}$ , respectivamente) son mayores que los valores que representan las reacciones en reversa (-400 y -91  $Jgmol^{-1}$ ) mientras que para la reacción  $DG \rightarrow MG$  ocurre lo contrario (700 y 720  $Jgmol^{-1}$ , respectivamente); por lo que a temperaturas altas, se favorece la formación de DG y G pero también se genera el consumo de MG para la reacción  $MG \rightarrow DG$ .

**Tabla 24.** Resultados de linealización Ecuación de Arrhenius

	Constantes de velocidad					
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$
<b>A (<math>min^{-1}</math>)</b>	0.61	0.037	2.7	6.3	56	0.013
<b>E (<math>J g^{-1} mol^{-1}</math>)</b>	$7.1e^2$	$-4e^2$	$7e^2$	$7.2e^2$	$1.3e^3$	-91
<b>Error</b>	0.00014	0.0063	0.016	0.23	0.0038	$6.7e^{-05}$

Fuente: Elaboración propia.

**Gráfica 17.** Linealización de la Ecuación de Arrhenius



Fuente: Aplicación Matlab.

<sup>262</sup> MATHWORKS. Ibid.

## 5.CONCLUSIONES

- Al comparar las características de los aceites de coco, babassu, palmiste, palma, jatropha, maíz y soya con las propiedades del biodiésel, se evidenció que cuando se incrementa la presencia de insaturaciones en los aceites vegetales se aumenta la densidad del biodiésel y se disminuyen los valores de las propiedades de flujo frío, viscosidad, número de cetano y estabilidad oxidativa. Además, se estableció que, al aumentar la longitud de la cadena carbonada de los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales, disminuye la densidad del biodiésel, se incrementa la viscosidad cinemática, punto de inflamación, propiedades de flujo frío y poder calorífico.
- Al relacionar los modelos cinéticos de la reacción de transesterificación de acuerdo con el método de catálisis empleado, como homogénea, heterogénea, enzimática, bajo procesos a condiciones supercríticas y continuos; la complejidad de los modelos depende de los mecanismos de reacción, ya sea por una o tres etapas, reversibilidad y reacciones secundarias como la esterificación y saponificación; y diversidad de los componentes presentes.
- La función objetivo SSE presenta altos coeficientes de determinación sobre 0.93 lo que indica un buen ajuste a los datos experimentales, pero presenta problemas en la obtención de las constantes de velocidad de las reacciones reversibles y valores negativos.
- El coeficiente de determinación para la función objetivo WSSE es de 0.76 lo cual indica un ajuste medio a los datos; sin embargo, todas las constantes cinéticas participan del ajuste sin depender de los límites inferior ni superior.

## 6. RECOMENDACIONES

- Hallar la correlación numérica entre las propiedades de los aceites vegetales con las propiedades del biodiésel a nivel laboratorio.
- Explorar funciones de optimización alternativas como los métodos probabilísticos del Monte Carlo o enjambre de partículas para estimar los parámetros cinéticos de la transesterificación, con el objetivo de encontrar mejores ajustes a los datos experimentales.
- Realizar la reacción de transesterificación de un aceite vegetal siguiendo el avance del consumo y producción de sus componentes para luego estimar los parámetros cinéticos.

## BIBLIOGRAFÍA

ABD-ELMONEM, S, et al. Physico-chemical properties of biodiesel manufactured from waste frying oil using domestic adsorbents. En: Science and technology advanced materials. 2015. p. 1-9. [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/034602>

AGARWAL, M, et al. Kinetic modeling for biodiesel production by heterogeneous catalysis. [En línea]. 2012. [Consultado 10, Julio, 2020]. Disponible en: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3687941>

AGUDELO, Marcela y ARTUNDUAGA, Julio. Evaluación técnico financiera de la obtención de biodiésel partiendo de aceite de tilapia proveniente de la empresa todo pez del Huila. [En línea]. Bogotá. 2019, p.28. [Consultado 07, Julio, 2020]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/7714>

ALAMU, O. J., et al. Biodiesel production from Nigerian palm kernel oil: effect of KOH concentration on yield. [En línea]. 2007.11(3). 77-82. [Consultado 02, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0973082608605797>

ALBIS, Alberto, et al. Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea. Ing. Investig. [En línea]. 2005, 25(2) [consultado 18, Junio, 2020]. 71-77. ISSN 0120-5609. Disponible en: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-56092005000200009&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092005000200009&lng=en&nrm=iso).

Alleman, T. et al., Biodiesel handling and use guide. [En línea]. Quinta edición. (2016). Estados Unidos. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.osti.gov/biblio/1332064-biodiesel-handling-use-guide-fifth-edition>

ALONSO CASTRO, Elena. Biodiésel de ésteres etílicos de ácidos grasos: correlación composición-propiedades. [En línea]. Ingeniero superior de minas. Universidad politécnica de Madrid. 2014. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: [http://oa.upm.es/23459/2/PFC\\_Elena\\_Alonso\\_Castro\\_3.pdf](http://oa.upm.es/23459/2/PFC_Elena_Alonso_Castro_3.pdf)

ANCHEYTA, J. Irreversible reactions of on component. IN: Chemical Reaction Kinetics: Concepts, Methods and Case Studies. Mexico, City: John Wiley & Sons Ltd.2017. p 55-69

ANDERSON, Lisa, et al. Real-Time Monitoring of Transesterification by <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy: Catalyst Comparison and Improved Calculation for Biodiesel Conversion. En: ENERGY FUELS. [En línea]. 26(10). 6404-6410. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef301035s>

ARNALDOS, P. Algunos aspectos matemáticos relacionados con la predicción de la calidad de frutas y hortalizas en atmósferas modificadas. [En línea]. 2008. Anexo V. [Consultado 13, julio, 2020] Disponible en: <https://repositorio.upct.es/handle/10317/282>

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil. ASTM D613. 2018

----- Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels. ASTM D2500. 2017.

----- Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels. ASTM D6371. 2017

----- Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. ASTM D1298.2017

----- Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM D445.2019

----- Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. ASTM D97. 2017

----- Standard Test Methods for Flash Point by Cleveland Open Cup Tester. ASTM D92. 2018

----- Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. ASTM D93. 2019

ATABANI, A. E., et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 16, no. 4, p. 2070-2093

ATADASHI, I. M. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. [En línea]. 2013, 19(1). 14-26. [Consultado 2, Junio, 2020]. e- ISSN1226086X. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.009>

BAGSHAW C.R. Order of Reaction. In: Roberts G.C.K. (eds) Encyclopedia of Biophysics..Springer. [En línea]. Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-16712-6. Disponible en: [https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-16712-6\\_575](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-16712-6_575)

BALAT, Mustafa and BALAT, Havva. Progress in biodiesel processing. 2010. En: APPLIED ENERGY. vol. 87, p. 1815-1835

BART, Jan., et al. 8 - Biodiesel catalysis. [En línea]. Woodhead Publishing. 2010. p. 322-323. ISBN: 9781845697761. Disponible en: <https://www.elsevier.com/books/biodiesel-science-and-technology/bart/978-1-84569-591-0>

----- Transesterification processes for biodiesel production from oils and fats. Woodhead Publishing, 2010 a. p. 287. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/288498327\\_Transesterification\\_processes\\_for\\_biodiesel\\_production\\_from\\_oils\\_and\\_fats](https://www.researchgate.net/publication/288498327_Transesterification_processes_for_biodiesel_production_from_oils_and_fats)

BASAN, Norjannah, et al. Enzymatic transesterification for biodiesel production: A comprehensive review. RSC ADV. [En línea]. 2016, p.6 [Consultado 01, Julio, 2020]. ISSN 60034–60055. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra08062f#!divAbstract>

BASHA, S. A et al., A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. Renewable and Sustainable Energy. [En línea]. 2009. 1628-1634. [Consultado 20, Junio, 2020] Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.09.031>

BP Statistical Review of World Energy. [En línea]. Estados Unidos. 2019, 20-51. [Consultado 22, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.bp.com>

BURDEN, R. et FAIRES, J. Douglas. 5.4 Runge-Kutta Methods. In: Numerical analysis. Boston, USA: 9th edition, 2010, pp.288 ISBN 0-358-7333519.

CANAKCI, M., et al. Biodiesel production via acid catalysis. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers. [En línea]. 1999. 42(5). 1203-1210. [Consultado 29, Junio, 2020]. Disponible en: <https://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=13285>

CANESIN, Edmilson Antonio et al. Characterization of residual oils for biodiesel production. Electron. J. Biotechnol. [en línea]. 2014, vol.17, n.1 [citado 2020-07-12], pp.7-7. Disponible en: [https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0717-](https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-)

CASTELLAR G. et al., Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. Prospect. [En línea]. 2014, 12(2), 90-104. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/prosp/v12n2/v12n2a10.pdf>

CASTILLO, Juan P, et al. Effects on biodiesel production caused by feed oil changes in a continuous stirred-tank reactor. En: APPLIED SCIENCES. [En línea]. 2020, 10(3). [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/3/992>

CHAROENCHAITRAKOOL, M et al. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. En: Fuel processing technology. 2011. 92(1). p. 112-118. (12/07/2020). Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.012>

CHAUDHARY, Payal et al. Transesterification of castor oil with methanol - Kinetic modelling. Chemical Product and Process Modeling. [En línea]. 2015, 10 (2). 71-80. [Consultado 06, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.degruyter.com/view/journals/cppm/10/2/article-p71.xml>

CHEIRSILP, Benjamas, et al. Impact of transesterification mechanisms on the kinetic modeling of biodiesel production by immobilized lipase. En: BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. [En línea]. 42(3). 261-269. [Consultado 11, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369703X08002465>

CHEN, Wei-Hsin., et al. Biofuel and Bioenergy Technology. ENERGIES. [En línea]. Jan 2019, 12(2), p. 290. [Consultado 28, Junio, 2020]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/330484494\\_Biofuel\\_and\\_Bioenergy\\_Technology](https://www.researchgate.net/publication/330484494_Biofuel_and_Bioenergy_Technology)

CHHABRA, Pulkit, et al. Practically Useful Models for Kinetics of Biodiesel Production. ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING. [En línea]. 2019, 7 (5). 4983-4992. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.repository.cam.ac.uk/handle/1810/291456>

CSERNICA, Stephen, et al. Simple and Efficient Method for the Analysis of Transesterification Reaction Mixtures for Biodiesel Production by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. En: ENERGY FUELS. [En línea]. 24(11). 6131-6141. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef1009082>

DARNOKO, D, et al. Analysis of vegetable oil transesterification products by gel permeation chromatography. En: Journal Of Liquid Chromatography & Related Technologies. [En línea]. 23(15). 2327-2335. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/JLC-100100491>

----- Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. En: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. [En línea]. 77(12). 1263-1267. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-000-0198-y>

De Lima, S, et al. In-line monitoring of the transesterification reactions for biodiesel production using NIR spectroscopy. [En línea]. 2014. 115. 46-53. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113005991>

Delgado, C., & Pashova, V. Producción enzimática de ésteres etílicos del aceite de ricino Enzymatic production of ethyl esters from castor oil. [En línea]. 2010, 53. [Consultado 12, Julio, 2020] ISSN 2433-284. Disponible en: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-62302010000300001](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-62302010000300001)

DEMIRBAS, Ayhan. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel.2008, 87(8-9). P 1743-1748.ISSN 00162361

DEMIRBAS, M. et al., Biowastes to biofuels. Energy conversion and management. [En línea]. 2011, 52(4). 1815-1828. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890410005157>

DHAWANE, Sumit, et al. Kinetic Modelling of Heterogeneous Methanolysis Catalysed by Iron Induced on Microporous Carbon Supported Catalyst. En: CATALYSIS LETTERS. [En línea]. 2019, 149(12). 3508-3524. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-019-02905-5>

DIASAKOU, M, et al. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. [En línea] 1998, 77(12), 1297-1302. [Consultado 10, Julio, 2020], Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236198000258>

DOS SANTOS, Kallynca Carvalho et al. Experimental and kinetic modeling of acid oil (trans)esterification in supercritical ethanol. Fuel. [En línea]. 2018, 224. 489-498. [Consultado en 10, Julio, 2020]. ISSN 00162361. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236118305106>

DOSSIN, Tanguy, et al. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. [En línea] 2006, 63(1-2). 35-45. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092633730500189X>

EDITORIAL LA REPÚBLICA S.A.S. “En Colombia hay esfuerzos para promover la producción de soya”. [Consultado el Jul 4,2020]. Disponible en: <https://www.agronegocios.co/agricultura/hay-esfuerzos-para-promover-la-soya-2621739>

EIA. Monthly biodiesel production report. [En línea].Estados Unidos. Julio 2020. [Consultado 24, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/>

ENCINAR, J., et al. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. Fuel process technol. [En línea]. 2007, 88(5). 513-522. [Consultado 29, Junio, 2020]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/222681968\\_Ethanolysis\\_of\\_used\\_frying\\_oil\\_Biodiesel\\_preparation\\_and\\_characterization](https://www.researchgate.net/publication/222681968_Ethanolysis_of_used_frying_oil_Biodiesel_preparation_and_characterization)

DURÁN, S, et al. Aceites vegetales de uso frecuente en Sudamérica: características y propiedades. [En línea]. 2015, 32(1). 11-19. [Consultado 17, Julio, 2020]. ISSN 0212-1611. Disponible en: <http://www.aulamedica.es/nh/pdf/8874.pdf>

FANGRUI, Ma, y MILFORD, Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. En: *Bioresource Technology*. Elsevier.1999

FAO. Crops. [En línea] Estados Unidos. [Consultado 25, junio, 2020]. Disponible en: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>

FEDEPALMA. Informe de gestión. [En línea]. 2018, p. 44. [Consultado 25, Junio, 2020]. Disponible en: [http://web.fedepalma.org/sites/default/files/files/Fedepalma/Informe-Fedepalma-2018\\_compressed.pdf](http://web.fedepalma.org/sites/default/files/files/Fedepalma/Informe-Fedepalma-2018_compressed.pdf)

FREEDMAN, B. et al., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Agricultural research service U.S.* [En línea]. 1984, 61(10). 1638-1643. [Consultado 21, junio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02541649>

FREEDMAN, Bernard, BUTTERFIELD, Royden O and PRYDE, Evereff H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1986. 63(10).1375-1380.

FROMENT, G. F. The kinetics of complex catalytic reactions. *Chemical Engineering Science*. [en línea] .1987, 42 (5). 1073-1087. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80057-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80057-X)

GARCÍA, Helena et al., Evaluación de la política de biocombustibles en Colombia. [En línea]. Colombia. Octubre 2012, p. 13. [Consultado 24, Junio, 2020]. Disponible en: <http://www.repository.fedesarrollo.org.co/handle/11445/338>

GARCÍA, S. A. et al., Cinética de la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel a partir del aceite de *Jatropha curcas* L., en la provincia de Manabí Ecuador. *Tecnología química*. [En línea]. 2018, 38(2). 324-347. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/BF02541649>

GLOBAL AGRICULTURAL INFORMATION NETWORK. Argentina Biofuels Annual. [En línea]. Estados Unidos. 2018, p.13 [Consultado 23, Junio, 2020].Disponible en: <https://www.fas.usda.gov/data/argentina-biofuels-annual-2>

------. Biofuels Annual. [En línea]. Estados Unidos. Julio 2019, p.28 [Consultado 23, Junio, 2020].Disponible en: [https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual\\_The%20Hague\\_EU-28\\_7-15-2019.pdf](https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_7-15-2019.pdf)

----- Brazil Biofuels Annual. [En línea]. Estados Unidos. 2019, p.22 [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible: <https://www.fas.usda.gov/data/brazil-biofuels-annual-5>

GOG, Adriana., et al. Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives. [En línea]. 2012, 39(1), 11. [Consultado 03, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148111004502>

GONZÁLEZ, J, et al. Curso de biomoléculas. Ácidos grasos y sus derivados. [Sitio web]. Universidad del País Vasco. [Consultado 17, Julio, 2020]. Disponible en: <https://url2.cl/PLcHG>

GREEN, Don W, et al. 3.10 Optimization. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th edition. ed. [En línea]. New York: McGraw-Hill Education, 2019. ISBN: 9780071834087. Disponible en: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071834087>

-----7.10. Determination of mechanism and kinetic. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th edition. ed. [En línea]. New York: McGraw-Hill Education, 2019. ISBN: 9780071834087. Disponible en: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071834087>

----- 7.3 Basis Concepts. En: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th edition. ed. [En línea]. New York: McGraw-Hill Education, 2019. ISBN: 9780071834087. Disponible en: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071834087>

HILBERT, J. et al., The emerging liquid biofuel market in Argentina: implications for domestic demand and international trade. Energy Policy. [En línea]. 2008. 36(4). 1479-1490. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301421507005782>

HINDRYAWATI, N et al. Novel utilization of waste marine sponge (Demospongiae) as a catalyst in ultrasound-assisted transesterification of waste cooking oil. Ultrason Sonochem. [En línea] 2015; 22. 454–62. [Consultado 06, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350417714001369>

HOEKMAN, S. Kent, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. vol. 16, no. 1, p. 143-169

IATA. Working together on fuel- biofuels are an industry priority. [En línea]. 2011. [Consultado 19, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.iata.org/en/pressroom/pr/2011-11-15-01>

IEA. Transport Biofuels. [En línea]. 2020. [Consultado 19, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/transport-biofuels>

INSTITUTO DE COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. Documentación. Presentación de trabajos académicos. Bogotá: ICONTEC, 2018. NTC 1486

------. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del contenido de humedad y material volátil. Bogotá: ICONTEC, 2018, NTC 287

------. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de acidez y la acidez. Bogotá: ICONTEC, 2011, NTC 218

------. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de peróxidos. Bogotá: ICONTEC, 2011, NTC 236

------. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de refracción. Bogotá: ICONTEC, 2019, NTC 289

------. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de saponificación. Bogotá: ICONTEC, 2019, NTC 335

------. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de yodo. Bogotá: ICONTEC, 2019, NTC 283

------. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del punto de fusión (punto de deslizamiento). Bogotá: ICONTEC, 2013, NTC 213

------. Grasas y aceites animales y vegetales. Método de la determinación de la densidad (masa por volumen convencional). Bogotá: ICONTEC, 2016, NTC 336.

------. Referencias bibliográficas. Contenido forma y escritura. Bogotá: ICONTEC, 2016. NTC 6166

ISSARIYAKUL, Titipong, et al. Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. Canadian Journal of Chemical Engineering. [En línea]. 2012, 90 (2). 342-350. [Consultado 08, Julio, 2020]. ISSN: 00084034. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/264356088\\_Comparative\\_kinetics\\_of\\_transesterification\\_for\\_biodiesel\\_production\\_from\\_palm\\_oil\\_and\\_mustard\\_oil](https://www.researchgate.net/publication/264356088_Comparative_kinetics_of_transesterification_for_biodiesel_production_from_palm_oil_and_mustard_oil)

JANSRI, Surachai, et al. Kinetics of methyl ester production from mixed crude palm oil by using acid-alkali catalyst. [En línea]. 2011, 92(8). 1543-1548. [Consultado 27, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011001093>

JAYADAS, N. H., Y NAIR, K. P. Coconut oil as base oil for industrial lubricants-evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties.[in line] Tribology International,2006, 39(9), 873–878 2. Disponible en: doi:10.1016/j.triboint.2005.06.006

KARMAKAR, Aninidita; KARMAKAR, Subrata and MUKHERJEE, Souti. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. Bioresource Technology. 2010, 101(19), 7201-7210. Disponible en 10.1016/j.biortech.2010.04.079 ISSN: 09608524

KLOFUTAR, B., et al. The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup. En: BIORESOURCE TECHNOLOGY. [En línea]. 2010, 101(10). 3333-3344. [Consultado 13, Julio, 2020]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852410000490>

KNOTHE, Gerhar., et al. 4.3.3.1 Base Catalysis. En: Biodiesel Handbook (2nd Edition). [En línea] AOCS, 2010, p. 71. ISBN: 9780983507260 Disponible en: <https://www.elsevier.com/books/the-biodiesel-handbook/knothe/978-1-893997-62-2>

KOSTANSKI, Leopold, et al. Size-exclusion chromatography—a review of calibration methodologies. [En línea]. 2004. 58(2). 159-186. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165022X03001829>

KOUAME, S, et al. H-NMR Monitoring of the transesterification process of Jatropha oil. [En línea]. 2012. 97. 60–64. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382012000136>

KUSDIANA, D, et al. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. Fuel. [En línea]. 2001, 80 (5) 693-698. [Consultado 11, Julio, 2020]. ISSN 00162361. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001623610000140X>

LAM, Man Kee., et al. Chapter 12 - Scale-Up and Commercialization of Algal Cultivation and Biofuel Production. Amsterdam: Elsevier. [En línea]. 2014. 261-286. ISBN: 9780128083765. Disponible en: [https://books.google.com.co/books/about/Biofuels\\_from\\_Algae.html?id=WH92DAAQBAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.co/books/about/Biofuels_from_Algae.html?id=WH92DAAQBAJ&redir_esc=y)

LECLERCQ, E. et al., Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society. [En línea]. 2001, 78(11). 1161–1165. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-001-0406-9>

LI, Yang, et al. Kinetic study on free lipase NS81006-catalyzed biodiesel production from soybean oil. En: JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS B: ENZYMATICA. [En línea], 2015, 121. 22-27. [Consultado 11, julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381117715300357>

LI, Zhuang, et al. Recyclable Li/NaY zeolite as a heterogeneous alkaline catalyst for biodiesel production: Process optimization and kinetics study. [En línea]. 2019, 192. 335-345. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890419304819>

LICHT.F.O. World of Biofuels in 2018. World Ethanol & Biofuels Report [En línea]. Enero, 2018. 16(9).p.174-179. [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: <https://informaconnect.com/world-of-biofuels-in-2018-an-f-o-licht-report/>

LIKOZAR, Blaž and LEVEC, Janez. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. 2014. En: APPLIED ENERGY. June.vol. 123, p. 108-120

LLANES, E et al., Producción e Impacto del Biodiesel: Una revisión. INNOVA research journal. [En línea]. 2017. 2 (7). 59-76 [Consultado 2, Junio, 2020]. ISSN 2477-9024. Disponible en: <https://revistas.uide.edu.ec/index.php/innova/article/view/229/333>

LOMBANA, Jahir. et al., Análisis del sector biodiésel en Colombia y su cadena de suministro. [En línea]. Barranquilla. Universidad del norte. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/descarga/libro/579409.pdf>

LUQUE, Rafael, et al. 6.2.2.1 the Transesterification Reaction. En: Handbook of Biofuels Production - Processes and Technologies. (2nd Edition). Woodhead Publishing, 2011. p. 126. ISBN: 1845696794,9781845696795. Disponible en: [https://www.sae.org/images/books/toc\\_pdfs/BELS069.pdf](https://www.sae.org/images/books/toc_pdfs/BELS069.pdf)

MA, Fangrui, et al. The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. En: TRANSACTIONS OF THE ASAE. [En línea]. 1998, 41(5). 1262-1264. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1011&context=iapcpubs>

MACÍAS, J. Manual de introducción a MATLAB. BOOK. 2002., p.39 (13/08/2020). Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/260392032\\_Manual\\_de\\_introduccion\\_a\\_Matlab](https://www.researchgate.net/publication/260392032_Manual_de_introduccion_a_Matlab)

MALVIYA R, et al. High Performance Liquid Chromatography: A Short Review. Journal of Global Pharma Technology. [En línea]. 2010; 2(5):22-23. [Consultado 05,

Julio, 2020]. ISSN 0975-8542. Disponible en: [http://journaldatabase.info/articles/high\\_performance\\_liquid\\_chromatography\\_short.html](http://journaldatabase.info/articles/high_performance_liquid_chromatography_short.html)

MARDHIAH, H. Haziratul., et al. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [En línea]. 2017, 67. 1225-1236. [Consultado 01, Julio, 2020]. ISSN13640321. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032116305329>

MARTIN, Michel, et al. Effects of high pressure in liquid chromatography. [En línea]. 1090(1-2). 2005. 16-38. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: [https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021967305011738#:~:text=Pressure%20affects%20significantly%20the%20specific,phase%20viscosity\)%20and%20equilibrium%20constants](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021967305011738#:~:text=Pressure%20affects%20significantly%20the%20specific,phase%20viscosity)%20and%20equilibrium%20constants).

MATHWORKS. fmincon [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, Agosto, 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html>

-----fmincon Active Set Algorithm [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 11, Agosto, 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/constrained-nonlinear-optimization-algorithms.html#brnox01>

-----fminsearch [Sitio Web] Matlab Support. [Consultado 13, julio, 2020]. Disponible en: <https://es.mathworks.com/help/optim/ug/fminsearch.html#d120e61323>

-----fminsearch algorithm. [Sitio Web] Matlab Support. [consultado 11, agosto 2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/matlab/math/optimizing-nonlinear-functions.html#bsgpq6p-11>

-----polyfit. [Sitio Web] Matlab Support. [consultado 11, agosto,2020]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/matlab/ref/polyfit.html#d120e56839>

MD A. HOSSAIN, et al. Biodiesel From Coconut Oil: A Renewable Alternative Fuel For Diesel Engine. *World Academy of Science, Engineering and Technology*.2012, 68(8). 1289-1293

MEHER, L., et al. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. En: *RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS*. [En línea]. 2006,10(39), p. 248-268 [Consultado 28, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032104001236>

MOAZENI, Faegheh, et al. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. En: *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION*. [En

línea]. April. 216, p. 117-128. [Consultado 11, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619302008>

Montes, M., et al. Production of FAMEs from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the *Chlorella pyrenoidosa*. [En línea]. 2011, 35(4).1533-1538. [Consultado 29, Junio, 2020], e-ISBN 0961-9534. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953410005052>

MUSA. Atadashi. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. [En línea]. 2016, 25(1). 21-31. [Consultado 28, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062115000914>

NARVÁEZ, P, et al. Kinetics of palm oil ethanolsis. [En línea]. 2015. 83. 337-342. [Consultado 08, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S036054421500184X>

----- . Kinetics of Palm Oil Methanolysis. En: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. [En línea]. 2007. 84(10). 971-977. [Consultado 08, Julio, 2020]. Disponible en: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-007-1120-y>

NAUMANN K. et al., Producción de FAME y HVO en UE 2006-2019. Deutsches biomasseforschungszentrum. Leipzig. 2019, p.45. [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: [https://www.dbfz.de/fileadmin/user\\_upload/Referenzen/DBFZ\\_Reports/DBFZ\\_Report\\_11\\_4.pdf](https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen/DBFZ_Reports/DBFZ_Report_11_4.pdf)

NOUREDDINI, H. y ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. En: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. [En línea]. 1997. 74(11). 1457-1463. [Consultado 03, Julio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-997-0254-2>

OECD/IEA. Oil 2019. [En línea].2019 [Consultado 23, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/oil-2019>

OLUFEMI, AS. Dynamics and Control System Design for Biodiesel Transesterification Reactor. En: INTERNATIONAL ROBOTICS & AUTOMATION JOURNAL. [En línea]. August. 2(6). 201-206. [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <https://medcraveonline.com/IRATJ/dynamics-and-control-system-design-for-biodiesel-transesterification-reactor.html>

ONG,H. C., et al. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. 2011. 3501-3515

PANTZARIS, T P and JAAFFARAHMAD, MOHD. Propiedades y usos del aceite de palmiste. Palmas, 2002, 23(3).46-58

PHAN, A., et al. Biodiesel production from waste cooking oils: FUEL. [En línea]. 2008, 87(17-18), p. 3490-3496. [Consultado 28, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236108002743>

PISARELLO, M. Producción de biodiesel: equilibrio fisicoquímico y cinética de esterificación y transesterificación con diferentes catalizadores y alcoholes. [En línea]. Doctor en ingeniería química. Universidad Nacional de Litoral. Argentina: 2010. [Consultado 21, Junio, 2020]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11185/291>

POSADA, A, et al. Producción de Biodiésel utilizando tecnología de fluidos supercríticos. [En línea]. [Consultado 18, Julio, 2020]. Disponible en: [http://bdigital.unal.edu.co/6854/7/9789584452610\\_Parte3.pdf](http://bdigital.unal.edu.co/6854/7/9789584452610_Parte3.pdf)

Production of major vegetable oils worldwide from 201 2/13 to 2019/2020, by type (in million metric tons) (En línea) (4/07/2020) Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/>

REFAAT AA. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. .International Journal of Environmental Science and Technology (En línea). 2009; 6 (4):677–694 (consultado 6, julio,2020). ISSN 1735-1472. Disponible en: <http://www.bioline.org.br/request?st09075>

REKSOWARDOJO, Iman K., et al. Performance and Exhaust Gas Emissions of Using Biodiesel Fuel from Physic Nut (*Jatropha Curcas L.*) Oil on a Direct Injection Diesel Engine (DI). (2007-07-23). SAE International, 2007.

REYES, Héctor, et al. Kinetic modeling of interesterification reactions catalyzed by immobilized lipase. En: BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING. [En línea]. 1994, 43(2). 171-182. [Consultado 11, Julio, 2020]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bit.260430211>

REZA, A et al. Physical properties of normal grade biodiesel and winter grade biodiesel. En: International journal of molecular sciences. Malaysia. 2010. 2(4). p.2100-2111. [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/ijms12042100>

RIAZI M.R y CHIARAMONTI David. Biofuels production and processing technology. Taylor & FiFrancis Group. 2018. Capítulo 6. Sección 6.3. ISBN. 978131155067

RINCÓN M., S. M., & MARTÍNEZ C., D. M. Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. Revista Palmas. [En línea] 2009, 30(2),

- 11-24. Disponible en:  
<https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1432>
- RINCÓN, José et al., Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad. [En línea]. 1ra edición. Bogotá, Colombia. 2015, p.226. [Consultado 25, Junio, 2020]. Disponible en:  
[https://books.google.com/books/about/Bioenerg%C3%ADa\\_Fuentes\\_conversi%C3%B3n\\_y\\_susten.html?id=YpnxCAAQBAJ](https://books.google.com/books/about/Bioenerg%C3%ADa_Fuentes_conversi%C3%B3n_y_susten.html?id=YpnxCAAQBAJ) ISBN:978-958-58880-0-5
- RODRIGUES, Jorge De A. et al. Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 206, 83(4).353-357. 10.1007/s11746-006-1212-0
- SAKTHIVEL R. et al., Review on the properties, performance, and emission aspects of the third generation biodiesels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [En línea]. 2017, 82. 1-23. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en :  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.037>
- SANJEL, N et al., Transesterification kinetics of waste vegetable oil in supercritical alcohols. En: *ENERGIES*. [En línea]. 2014, 7(4). 2095-2106. [Consultado 10, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1996-1073/7/4/2095/pdf>
- SATYANARAYANA, M. MURALEEDHARAN, C. A comparative study of vegetable oil methyl esters (biodiesels). *Energy*. 2011, 36(4). 2129-2137. Disponible en: 10.1016/j.energy.2010.09.050. ISSN 03605442
- SELVARAJ, R et al., A comprehensive review of biodiesel production methods from various feedstocks. *Biofuels*. [En línea]. 2016. 1-10 [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en:  
<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17597269.2016.1204584>
- SERNA, F. et al., Impacto social y económico en el uso de biocombustibles. *Journal of technology and management & innovation*. [En línea]. 2011. 6(1) 100-114. [Consultado 20, Junio, 2020]. Disponible en:  
<https://scielo.conicyt.cl/pdf/jotmi/v6n1/art09.pdf>
- SHIMADA, Yuji., et al. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. [En línea]. 2002, 17(3-5). 133-142. [Consultado 30, Junio, 2020]. Disponible en:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138117702000206>
- SIERRA, Jonathan. Ésteres alquílicos de ácidos grasos isomerizados como aditivos para el mejoramiento de las propiedades en frío del biodiesel. [En línea]. Magister en Ciencias-química. Universidad Nacional de Colombia. Ciencias. Química. 2016, p. 11. [Consultado 25, Junio, 2020]. Disponible en:

SILVA, F. C. et al. Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends. *Eclet. Quím.* [en línea]. 2010, 35(1). [Consultado 13 julio 2020], pp.47-54. En: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-46702010000100006&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702010000100006&lng=en&nrm=iso)>. ISSN 0100-4670.

SINGH, Digambar, et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. 2020.

-----Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. En: *FUEL*. Oct 1. vol. 253, p. 66

SULTANA, Nazmun, et al. Kinetics of bentonite nanoclay-catalyzed sal oil (*Shorea robusta*) transesterification with methanol. [En línea]. 2017, 119. 263-285. [Consultado 09, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876217300710>

TAHER, H, et al. A Review of Enzymatic Transesterification of Microalgal Oil-Based Biodiesel Using Supercritical Technology. [En línea]. 2011, p 1-25 [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.hindawi.com/journals/er/2011/468292/>

TAN, Tianwei, et al. Biodiesel production with immobilized lipase: A review. [En línea]. 2010, 28(5). 628-634. [Consultado 30, Junio, 2020]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975010000637>

TANG, Z, et al. Transesterification of rapeseed oil catalyzed by liquid organic amine in supercritical methanol in a continuous tubular-flow reactor. [En línea]. 2008, 110(8), 747–753. [Consultado 10, Julio, 2020]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/229697105\\_Transesterification\\_of\\_rapeseed\\_oil\\_catalyzed\\_by\\_liquid\\_organic\\_amine\\_in\\_supercritical\\_methanol\\_in\\_a\\_continuous\\_tubular-flow\\_reactor](https://www.researchgate.net/publication/229697105_Transesterification_of_rapeseed_oil_catalyzed_by_liquid_organic_amine_in_supercritical_methanol_in_a_continuous_tubular-flow_reactor)

TAUFIQ-YAP., et al. Higher Grade Biodiesel Production by Using Solid Heterogeneous Catalysts. Springer, Boston, MA. [En línea]. 2012, p. 157. [Consultado 01, Julio, 2020]. ISBN 978-1-4614-6249-1. Disponible en: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-6249-1\\_10](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-6249-1_10)

TEJADA, C, et al. Obtención de biodiesel a partir de diferentes de grasa residual de origen animal. [En línea]. 2013, 35. 10-25. [Consultado 17, Julio, 2020]. ISSN 1909-2474 Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/luaz/n36/n36a02.pdf>

TIOSSO, P, et al. Utilization of immobilized lipases as catalysts in the transesterification of non-edible vegetable oils with ethanol. [En línea]. 2014, 31(04), 839–847. [Consultado 12, Julio, 2020]. Disponible en: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322014000400002](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322014000400002)

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. Velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. [Sitio web]. Facultad de farmacia. [Consultado 17, Julio, 2020]. Disponible en: [http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QG/Tema\\_11.pdf](http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QG/Tema_11.pdf)

UPME. Producción y ventas de Biodiesel. [En línea]. Colombia. 2018, p.20. [Consultado 25, junio, 2020]. ISSN 2463-123X Disponible en: [https://www1.upme.gov.co/PromocionSector/SeccionesInteres/Documents/Boletines/Boletin\\_Estadstico\\_2018.pdf](https://www1.upme.gov.co/PromocionSector/SeccionesInteres/Documents/Boletines/Boletin_Estadstico_2018.pdf)

US Department of Commerce, NOAA. ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network. [Consultado 6, Octubre, 2019]. Disponible en: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>

USDA. Colombia Biofuels Annual. [En línea]. Estados Unidos. 2019, p.11. [Consultado 25, junio, 2020]. Disponible: <https://www.fas.usda.gov/data/colombia-biofuels-annual-4>

VALANTINA, S. R.; KUMAR, V. M. y DEVASENA, T. Selected Rheological Characteristics and Physicochemical Properties of Vegetable Oil Affected by Heating. Taylor & Francis Ltd, 2016. 1852-1862

VAN GERPEN, J. H. and HE, B. B. 14 - Biodiesel and renewable diesel production methods. Woodhead Publishing, 2014. 441-475

VELJKOVIĆ, Vlada B et al. Biodiesel production from corn oil: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018,91.531-548. ISSN 13640321

XIANG, Yanqiao., et al. [En línea]. High pressure liquid chromatography using elevated temperature. 2003. 983(1-2). 198-202. [Consultado 05, Julio, 2020]. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12568372/>

YAŞAR, Fevzi. Comparision of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type. Fuel, 2020, 264,116817. ISSN 00162361

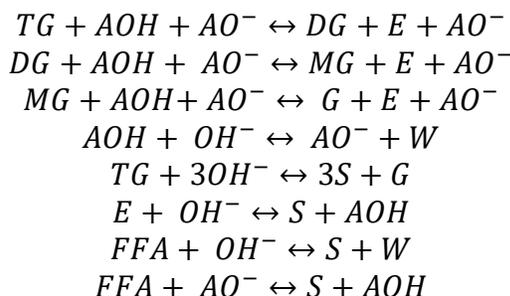
YUNUS, Robiah., et al. Kinetics of the transesterification of Jatropha curcas triglyceride with an alcohol in the presence of an alkaline catalyst. [En línea]. 2010. 175-183. [Consultado 04, Julio, 2020]. Disponible en: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786451.2011.628749>

ZENG, D, et al. TECHNOLOGIES A Review of Transesterification from Low-Grade Feedstocks for Biodiesel Production with Supercritical Methanol. [En línea]. 2014. 87(8), 1176–1183. [Consultado 10, Julio, 2020]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1134%2FS107042721408028X>

# **ANEXOS**

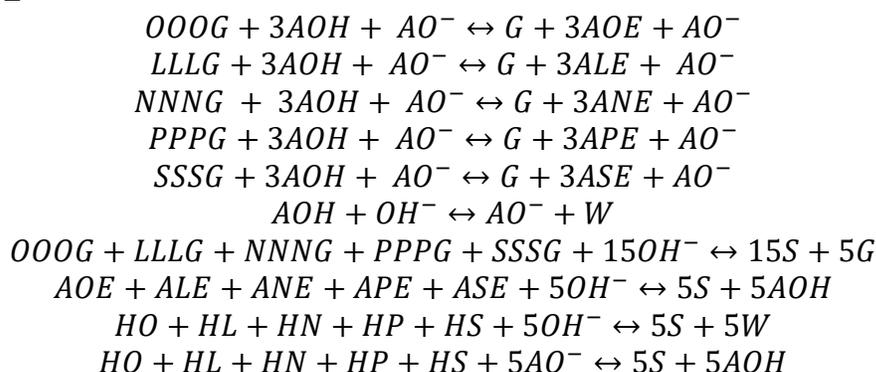
**ANEXO A.**  
**MODELOS CINÉTICOS DE ACUERDO CON LA COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS**  
**GRASOS DEL AUTOR CHHABRA ET AL.**

MODELO 1



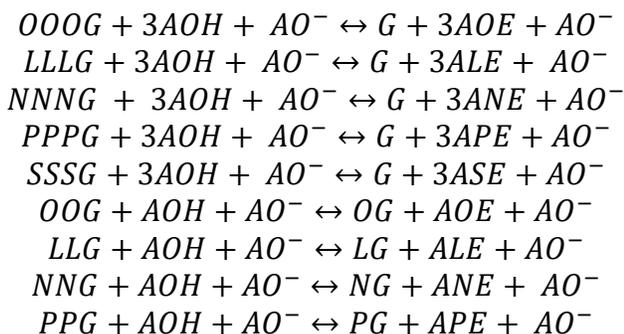
Dónde: Las 11 especies presentes están representadas por TG, DG, MG, AE (metil o etil), S (jabones), FFA (ácidos grasos), AOH (metanol o etanol), alcóxido  $AO^-$  (metóxido o etóxido), G (glicerina),  $OH^-$  (hidróxido) y W (agua).

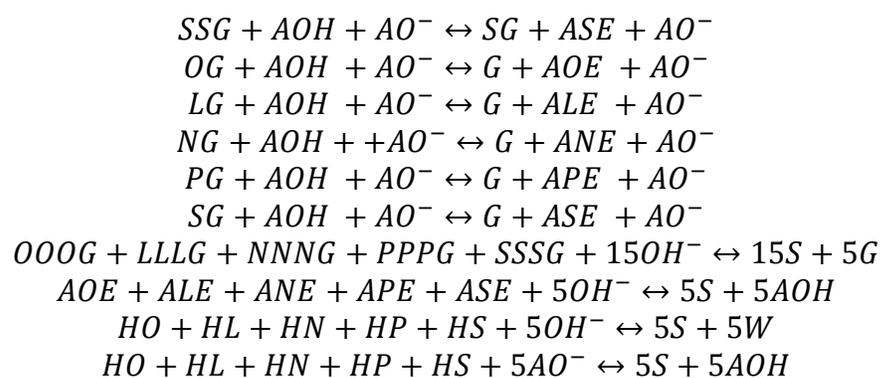
MODELO 2



Dónde: O = oleico; L = Linoleico; N = Linolénico; P = Palmítico; S = Esteárico, los cuales se mezclan entre sí para formar triestearinas y diestearinas. AE (metil o etil), donde la letra intermedia, por ejemplo, O, representa el ácido graso.

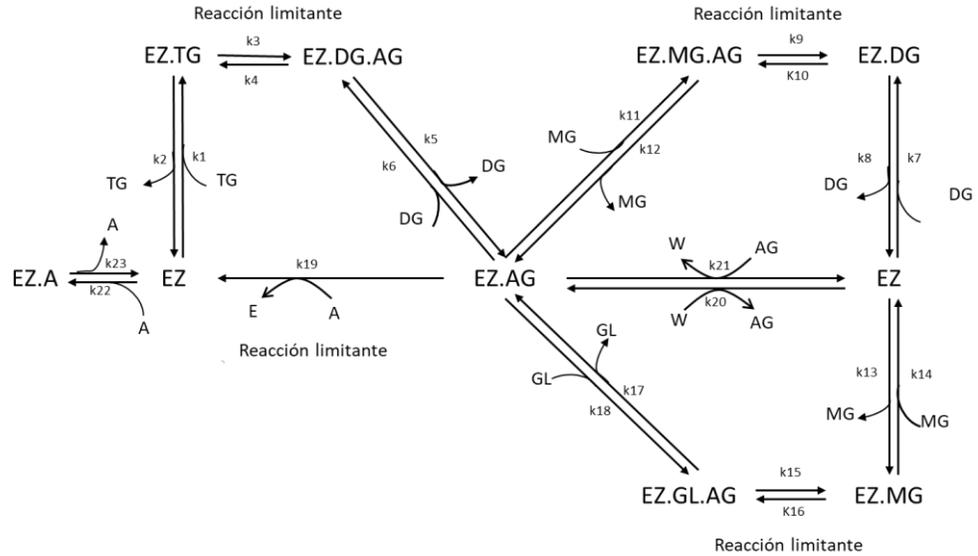
MODELO 3





**ANEXO B.**  
**VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CATALIZADA**  
**CON LIPASA INMOVILIZADA**

Mecanismo 1.



Velocidades de reacción

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k_3 C_{EZ.TG} + k_4 C_{EZ.DG.AG}$$

$$\frac{dC_{DG}}{dt} = k_3 C_{EZ.TG} - k_4 C_{EZ.DG.AG} - k_9 C_{EZ.DG} + k_{10} C_{EZ.MG.AG}$$

$$\frac{dC_{MG}}{dt} = k_9 C_{EZ.DG} - k_{10} C_{EZ.MG.AG} - k_{15} C_{EZ.MG} + k_{16} C_{EZ.GL.AG}$$

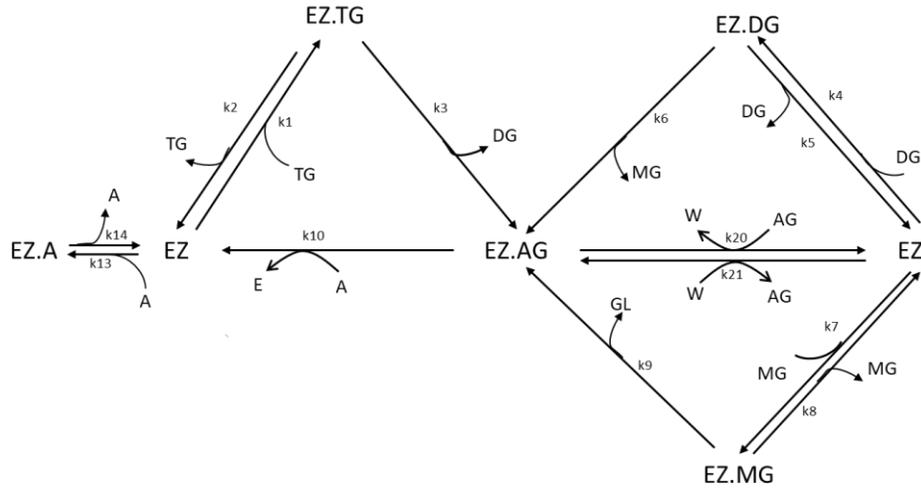
$$\frac{dC_E}{dt} = k_{19} C_{EZ.AG} C_A$$

$$\frac{dC_A}{dt} = k_{22} C_{EZ} C_A + k_{23} C_{EZ.A} - k_{19} C_{EZ.AG} C_A$$

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = k_{15} C_{EZ.MG} - k_{16} C_{EZ.GL.AG}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{AG}}{dt} = -\frac{dC_W}{dt} = & k_3 C_{EZ.TG} - k_4 C_{EZ.DG.AG} + k_9 C_{EZ.DG} - k_{10} C_{EZ.MG.AG} + k_{15} C_{EZ.MG} \\ & - k_{16} C_{EZ.GL.AG} - k_{19} C_{EZ.AG} \end{aligned}$$

Mecanismo 2.



Velocidades de reacción

$$\begin{aligned} \frac{dC_{TG}}{dt} &= -\frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} C_{TG} C_{E^*} \\ \frac{dC_{DG}}{dt} &= \left( \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} C_{TG} - \frac{k_6 k_4}{k_5 + k_6} C_{DG} \right) C_{E^*} \\ \frac{dC_{MG}}{dt} &= \left( \frac{k_6 k_4}{k_5 + k_6} C_{DG} - \frac{k_9 k_7}{k_8 + k_9} C_{MG} \right) C_{E^*} \\ \frac{dC_{AG}}{dt} &= -\frac{dC_W}{dt} = \left( \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} C_{TG} + \frac{k_6 k_4}{k_5 + k_6} C_{DG} + \frac{k_9 k_7}{k_8 + k_9} C_{MG} \right) \dots \\ &\dots \frac{k_{12} C_W}{k_{12} C_W + k_{10} C_A} C_{E^*} + k_{11} C_{AG} \left( \frac{k_{12} C_W}{k_{12} C_W + k_{10} C_A} - 1 \right) C_{E^*} \\ \frac{dC_E}{dt} &= -\frac{dC_A}{dt} = \left( \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} C_{TG} + \frac{k_6 k_4}{k_5 + k_6} C_{DG} + \frac{k_9 k_7}{k_8 + k_9} C_{MG} + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + k_{11} C_{AG} \right) \left( \frac{k_{10} C_A}{k_{12} C_W + k_{10} C_A} - 1 \right) C_{E^*} \end{aligned}$$

Donde:

$$E^* = \frac{E_T}{\left( 1 + C_{TG} \left( \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} + \frac{k_{12} C_W}{k_{12} C_W + k_{10} C_A} \right) + C_{DG} \left( \frac{k_6 k_4}{k_5 + k_6} + \frac{k_{12} C_W}{k_{12} C_W + k_{10} C_A} \right) + \dots \right)}$$



$$\begin{aligned} \frac{dC_{AG}}{dt} &= \left( \left( \frac{k_3 k_1}{k_2} C_{TG} + \frac{k_7 k_5}{k_6} C_{DG} + \frac{k_{11} k_9}{k_{10}} C_{MG} \right) C_W - \frac{k_{15} k_{13}}{k_{14}} C_{AG} C_A \right) C_{E^*} \\ \frac{dC_W}{dt} &= - \left( \frac{k_3 k_1}{k_2} C_{TG} + \frac{k_7 k_5}{k_6} C_{DG} + \frac{k_{11} k_9}{k_{10}} C_{MG} \right) C_W C_{E^*} \\ \frac{dC_E}{dt} &= - \frac{dC_A}{dt} = \left( \frac{k_4 k_1}{k_2} C_{TG} + \frac{k_8 k_5}{k_6} C_{DG} + \frac{k_{12} k_9}{k_{10}} C_{MG} + \frac{k_{15} k_{13}}{k_{14}} C_{AG} \right) C_A C_{E^*} \end{aligned}$$

Donde:

$$E^* = \frac{E_T}{\left( 1 + \frac{k_1}{k_2} C_{TG} + \frac{k_5}{k_6} C_{DG} + \frac{k_9}{k_{10}} C_{MG} + \frac{k_{13}}{k_{14}} C_{AG} + \left( \frac{A}{\frac{k_{17}}{k_{16}}} \right) \right)}$$

## ANEXO C. APLICACIÓN DE MATLAB® MODELOS CINÉTICOS DE LAS TRANSESTERIFICACIÓN

Para acceder a la aplicación de MATLAB® dirigirse al siguiente Link:

<https://drive.google.com/drive/u/1/folders/1hzAicpWm5VLLc9kR1Xl9rPr2TjtPQWOa>

En la carpeta se encuentran 4 archivos.

Nombre	
	mainUI.rar
	Datos reaccion por etapas.xlsx
	Datos Arrhenius.xlsx
	Datos reacción general.xlsx

1. Datos Arrhenius: Excel con los datos experimentales para calcular la energía de activación y factor pre-exponencial de la Ecuación de Arrhenius.
2. Datos reacción por etapas: Excel con los datos experimentales para calcular las constantes de velocidad para la reacción de transesterificación por etapas.
3. Datos reacción general: Excel con los datos experimentales para calcular las constantes de velocidad para la reacción de transesterificación general.
4. main UI: Aplicación de resolución de los modelos cinéticos de la reacción de transesterificación. Se debe descomprimir y ejecutar en *App designer* incluido en el software de MATLAB®

El tiempo de cómputo se midió para cada pestaña con las opciones de `fminsearch` y `fmincon`, teniendo como ejemplo los datos trabajados.

Operaciones	Tiempo de Cómputo (s)
Abrir aplicación	70s a 450 s
Pestaña reacción general	11.5 y 12.5
Pestaña reacción global	12.5 y 20.4
Pestaña ecuación Arrhenius	20.5

Las características del computador, donde se realizó la aplicación son:

Procesador	AMD FX-8320E Eight core
Ram	8.00GB
Sistema operativo	64 bits, procesador basado en x64
Windows 10	

**ANEXO D.**  
**ALGORITMO DE ERROR RUNGE-KUTTA-FELHBERG**

Función:  $y' = f(t, y)$   
 Límites:  $a \leq t \leq b$   
 Condición inicial:  $y(a) = \alpha$   
 Tolerancia:  $TOL$   
 Paso máximo:  $hmáx$   
 Paso mínimo:  $hmín$   
 $R = \text{Ecuación 31} - \text{Ecuación 32}$

```

Set    $t = a;$ 
       $w = \alpha$ 
       $h = hmáx$ 
       $FLAG = 1$ 
       $OUTPUT(t, w)$ 
While ( $FLAG = 1$ )
Set    $\text{Ecuación 33}$ 
Set    $R = \frac{1}{h} \left| \frac{1}{360} k_1 - \frac{128}{4275} k_3 - \frac{2197}{75240} k_4 + \frac{k_5}{50} + \frac{2}{55} k_6 \right|$ 
If     $R \leq TOL$  then
Set    $t = t + h$ 
       $w = w + \text{Ecuación 32}$ 
       $OUTPUT(t, w, h)$ 
Set    $\delta = 0.84 (TOL/R)^{\frac{1}{4}}$ 
If     $\delta \leq 0.1$  then set  $h = 0.1h$ 
      else if  $\delta \geq 4$  then set  $h = 4h$ 
      else set  $h = \delta h$  Se calcula un nuevo h.
If     $h > hmáx$  then set  $h = hmáx$ 
       $t \geq b$  then set  $FLAG = 0$ 
      else if  $t + h > b$  then set  $h = b - t$ 
      else if  $h < hmín$  then
        set  $FLAG = 0$ 
         $OUTPUT('minimum h excedido')$ 
        procedimiento completo

```

**STOP**

Fuente: BURDEN, R. et al. Numerical analysis. Brooks/Cole. 9na edición. 2010. (12/08/2020)  
 Disponible en: [https://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/numerical\\_analysis\\_9th.pdf](https://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/numerical_analysis_9th.pdf)

**ANEXO E.**  
**ALGORITMO DEL CONJUNTO ACTIVO O ACTIVE SET**

Se basa en la solución de las ecuaciones de Karush- Kun-Tucker (KKT), se muestran en la Ecuación 32. Las ecuaciones de KKT son condiciones necesarias para la optimalidad de un problema de optimización restringido.

Ecuaciones KKT

$$\nabla f(x^*) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \nabla G_i(x^*) = 0$$

$$\lambda_i \nabla G_i(x^*) = 0, \quad i = 1, \dots, m_e$$

$$\lambda_i \geq 0, \quad i = m_e + 1, \dots, m$$

Donde

$\nabla f(x^*)$  Gradiente de la función objetivo

$x^*$  mínimo global

$G_i$  son las restricciones

$\lambda_i$  son los múltiplos de Lagrange ( $i = 1, \dots, m$ )

La primera ecuación de KKT describe la cancelación de los gradientes entre la función objetivo y las restricciones activas de una solución  $x^*$ . Para lograrlo la cancelación es necesario balancear con los multiplicadores de Lagrange las desviaciones de magnitud de las función objetivo y las restricciones. Con la segunda ecuación nos expresa que solo las restricciones activas pueden ser incluidos en la operación de cancelación. Para la resolución de KKT es necesario la implantación de programación cuadrática secuencial (SQP) y subproblema de QP.

Programación cuadrática secuencial (SQP): en cada iteración se hace una aproximación de la función hessiana y de Lagrangiana usando el método de actualización quasi Newton.

$$L(x, \lambda) = f(x) + \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(x)$$

La función general debe ser descrita como un subproblema de programación cuadrática (QP) para lograrlo se genera linealización de las restricciones no lineales

Subproblema de programación cuadrática

$$\min_{d \in \mathbb{R}^n} \frac{1}{2} d^T H_k d + \nabla f(x_k)^T d$$

$$\nabla g_i(x_k)^T d + g_i(x_k) = 0, i = 1, \dots, m_e$$

$$\nabla g_i(x_k)^T d + g_i(x_k) \leq 0, i = m_e + 1, \dots, m$$

$H_k$  es una matriz de aproximación definitiva positiva de la matriz hessiana y la función Lagrangiana

La solución se utiliza para generar una nueva iteración

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k$$

Donde

$\alpha_k$  es el paso de disminución suficiente en la función objetivo que se realiza con la actualización de la matriz hessiana

La implantación SQP se realiza tres etapas:

**1. Actualización de matriz hessiana:** en cada iteración se calcula una aproximación Cuasi Newton de las funciones hessiana y lagrange  $\tilde{N}$

$$H_{k+1} = H_k + \frac{q_k q_k^T}{q_k^T s_k} - \frac{H_k s_k s_k^T H_k^T}{H_k s_k s_k^T}$$

Donde

$$s_k = x_{k+1} - x_k$$

$$q_k = \left( \nabla f(x_{k+1}) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \nabla g_i(x_{k+1}) \right) - \left( \nabla f(x_k) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \nabla g_i(x_k) \right)$$

La matriz hessiana se define como positiva, lo que indica  $q_k^T s_k$  es positivo en cada actualización y se inicializa con una matriz  $H$  definida positiva. Cuando  $q_k^T s_k$  no es positivo,  $q_k$  se modifica elemento por elemento de forma que  $q_k^T s_k > 0$ . El objetivo general de esta modificación es distorsionar los elementos de  $q_k$ , que contribuyen a una actualización definitiva positiva, lo más poco posible. Por lo tanto, en la fase inicial de la modificación, el elemento más negativo de  $q_k^T s_k$  se reduce en repetidas ocasiones. Este procedimiento se continúa hasta  $q_k^T s_k$  es mayor o igual que una pequeña tolerancia negativa. Si, después de este procedimiento,  $q_k^T s_k$  todavía no es positivo, se modifica  $q_k$  añadiendo un vector multiplicado por un escalar constante, es decir,  $w v_i$ .

$$q_k = q_k + w v_i$$

$$v_i = \nabla g_i(x_{k+1}) \cdot g_i(x_{k+1}) - \nabla g_i(x_k) \cdot g_i(x_k)$$

si  $(q_k)_i \cdot w < 0$  y  $(q_k)_i \cdot (s_k)_i < 0, i = 1, \dots, m$

$$v_i = 0$$

y aumentar sistemáticamente hasta  $q_k^T s_k$  se vuelve positivo.

## 2. Solución de programación cuadrática

$$\begin{aligned} \min_{d \in \mathbb{R}^n} & \frac{1}{2} d^T H d + c^T d \\ & A_i d = b_i, \quad i = 1, \dots, m_e \\ & A_i d \leq b_i, \quad i = m_e + 1, \dots, m \end{aligned}$$

El procedimiento de solución involucra dos fases. La primera fase implica el cálculo de un punto factible (si existe). La segunda fase implica la generación de una secuencia iterativa de puntos factibles que convergen en la solución. En este método, un conjunto activo,  $A_k$ , se mantiene que es una estimación de las restricciones activas (es decir, las que están en los límites de restricción) en el punto de solución. Prácticamente todos los algoritmos de QP son métodos de conjunto activos. Este punto se enfatiza porque existen muchos métodos diferentes que son muy similares en estructura pero que se describen en términos muy diferentes.

**3. Inicio:** El algoritmo requiere un punto factible para comenzar. Si el punto actual del método SQP no es factible, entonces puede encontrar un punto resolviendo el problema de programación lineal

$$\begin{aligned} \min & \gamma \\ & \gamma \in \mathbb{R}, x \in \mathbb{R}^n \\ & A_i x = b_i, \quad i = 1, \dots, m_e \\ & A_i x - \gamma \leq b_i, \quad i = m_e + 1, \dots, m \end{aligned}$$

Donde  $A_i$  indica la fila de la matriz  $A$ . Se debe encontrar un punto factible que satisfaga las restricciones de igualdad antes planteadas.

## 4. Búsqueda de línea y función mérito

La solución al subproblema de QP produce un vector  $d_k$ , que se utiliza para formar una nueva iteración

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k$$

El parámetro de paso  $\alpha_k$  se determina con el fin de producir una disminución suficiente en un función de mérito. La función de mérito utilizada siguiente

$$\Psi(x) = f(x) + \sum_{i=1}^{m_e} r_i g_i(x) + \sum_{i=m_e+1}^m r_i \cdot \max[0, g_i(x)]$$

Se recomienda establecer el parámetro de penalización

$$r_i = (r_{k+1})_i = \max_i \left\{ \lambda_i, \frac{(r_k)_i + \lambda_i}{2} \right\}, i = 1, \dots, m$$

Esto permite una contribución positiva de las restricciones que están inactivas en la solución de QP, pero que han sido recientemente activas. En esta implementación, el parámetro de penalti  $r_i$  se establece inicialmente en

$$r_i = \frac{\|\nabla f(x)\|}{\|\nabla g_i(x)\|}$$

Dónde  $\| \cdot \|$  representa la norma euclidiana.

Esto garantiza mayores contribuciones al parámetro de penalización de las restricciones con degradados más pequeños, que sería el caso de las restricciones activas en el punto de solución.

Fuente: MATHWORKS. fmincon Active Set Algorithm (en línea) consultado 11, agosto 2020). Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/constrained-nonlinear-optimization-algorithms.html#brnox01>

## ANEXO F. EJEMPLO DE FMINCON Y FMINSEARCH

Sección de ajuste de datos

```

k0=[0 0 0 0 0 0];
% Opciones de configuracion de la funcion fminsearch
options = optimset('PlotFcns',@optimplotfval,'MaxIter',300);
% Método de resolución para optimización con fminsearch
[thetafminsearch,fval,exitflag,output] =
fminsearch(@objective,k0,options);
% Opciones de configuracion de la funcion fmincon
options = optimset('display','iter','algorithm','active-
set','maxfunvals',1e5);
% Vector de límites inferiores
lb = [0 0 0 0.000 0 0.000];
% Vector de límites superiores
ub = [5 5 5 5 5 5];
% Metodo de resolución para optimización con fmincon
[thetafmincon,fvalFMINCON,exitflagFMINCON,outputFMINCON,lambdaFMINCON,gra
dFMINCON,hessianFMINCON] =
fmincon(@objective,k0,[],[],[],[],lb,ub,[],options);

```

### Resultados

Solver	k1	k2	k3	k4	k5	k6
{'k inicial' }	0	0	0	0	0	0
{'fminsearch' }	0.097331	-0.07066	0.32949	-1.0203	0.73432	-0.011413
{'fmincon' }	0.20049	0	0.62512	0.75863	1.0679	0.075232

```

fvalFMINCON = 0.0035
exitflagFMINCON = 5
outputFMINCON =

```

```

struct with fields:
    iterations: 51
    funcCount: 373
    lssteplength: 1
    stepsize: 0.0034
    algorithm: 'active-set'
    firstorderopt: 0.0042
    constrviolation: 0

```

```

message: 'Local minimum possible. Constraints satisfied. fmincon
stopped because the predicted change in the objective function is less than
the value of the function tolerance and constraints are satisfied to within
the value of the constraint tolerance.<stopping criteria
details> Optimization stopped because the predicted change in the
objective function, 2.868566e-07, is less than options.FunctionTolerance =
1.000000e-06, and the maximum constraint violation, 0.000000e+00, is less
than options.ConstraintTolerance = 1.000000e-06.'

```

```
lambdaFMINCON =
```

```
struct with fields:
```

```

    lower: [6×1 double]
    upper: [6×1 double]
    eqlin: [0×1 double]
    eqnonlin: [0×1 double]
    ineqlin: [0×1 double]
    ineqnonlin: [0×1 double]

gradFMINCON =

    -0.0042
     0.0048
    -0.0028
     0.0000
     0.0023
     0.0000

hessianFMINCON =

    87.8786  0.6697  59.4798  -0.1391 -47.9111  -4.8023
     0.6697  0.0735  0.5882  -0.0280  -0.3795  -0.4182
    59.4798  0.5882  40.7884  -0.1421 -32.6269  -3.4524
    -0.1391  -0.0280  -0.1421  0.0229  0.0675  0.1751
   -47.9111  -0.3795 -32.6269  0.0675  26.2691  2.2031
    -4.8023  -0.4182  -3.4524  0.1751  2.2031  4.8344

fval = 0.0206
exitflag = 0
output =
    struct with fields:
        iterations: 300
        funcCount: 475
        algorithm: 'Nelder-Mead simplex direct search'
        message: 'Exiting: Maximum number of iterations has been exceeded' -
increase MaxIter option.'      Current function value: 0.020569 '

```

**ANEXO G.**  
**ALGORITMO DE SIMPLEX NELDER- MEAD**

El algoritmo usa un simplex de  $n + 1$  puntos para un vector  $x$  con dimensiones  $n$ . El algoritmo hace un simplex alrededor de la suposición inicial  $x_0$  agregando 5% a cada componente de  $x_0$ . El algoritmo utiliza los  $n$  vectores como elementos del simplex junto con  $x_0$ . Luego modifica el simplex como se muestra a continuación:

1. Para  $x(i)$  se denota una lista de puntos en el simplex  $i = 1, \dots, n + 1$ .
2. Ordena los puntos en el simplex desde el valor de función más bajo  $f(x(1))$  hasta el más alto  $f(x(n + 1))$ . En cada paso de la iteración, el algoritmo descarta el peor punto actual  $x(n + 1)$  y acepta otro punto en el simplex. O, en el caso del paso 7, cambia todos los  $n$  puntos con valores mayores que  $f(x(1))$ .

3. Genera un punto reflejado

$$r = 2m - x(n + 1)$$

Donde

$$m = \sum \frac{x(i)}{n}, i = 1, \dots, n$$

Y se calcula  $f(r)$ .

4. REFLEXIÓN: Si  $f(x(1)) \leq f(r) < f(x(n))$ , se acepta  $r$  y termina la iteración.
5. Si  $f(r) < f(x(1))$ , se calcula la expansión del punto,  $s$

$$s = m + 2(m - x(n + 1))$$

Y se calcula  $f(s)$ .

- a. EXPANSIÓN: Si  $f(s) < f(r)$ , se acepta  $s$  y termina la iteración.
- b. REFLEXIÓN: De lo contrario, se acepta  $r$  y termina la iteración.

6. Si  $f(r) \geq f(x(n))$ , se realiza una contracción entre  $m$  y el mejor de  $x(n + 1)$  y  $r$ :

- a. CONTRACCIÓN HACIA FUERA: Si  $f(r) < f(x(n + 1))$ , donde  $r$  es mejor que  $x(n + 1)$ , se calcula

$$c = m + \frac{(r - m)}{2}$$

Y se calcula  $f(c)$ . Si  $f(c) < f(r)$ , se acepta  $c$  y termina la iteración. De lo contrario seguir al punto 7.

b. CONTRACCIÓN HACIA EL INTERIOR: Si  $f(r) \geq f(x(n+1))$ , se calcula

$$cc = m + \frac{(x(n+1) - m)}{2}$$

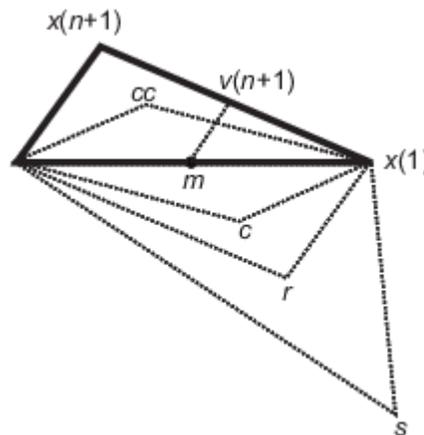
Y se calcula  $f(cc)$ . Si  $f(cc) < f(x(n+1))$ , se acepta  $cc$  y termina la iteración. De lo contrario seguir al punto 7.

7. REDUCCIÓN: Se calcula los puntos  $n$

$$v(i) = x(1) + \frac{x(i) - x(1)}{2}$$

Y se calcula  $f(v(i))$ ,  $i = 2, \dots, n+1$ . El simplex de la siguiente iteración es  $x(1), v(2), \dots, v(n+1)$ .

La siguiente figura muestra los puntos que `fminsearch` puede calcular en el procedimiento, junto con cada posible nuevo simplex. El simplex original tiene un contorno en negrita. Las iteraciones continúan hasta que cumplen un criterio de parada.



Fuente: MATHWORKS. `fminsearch` algorithm. (en línea) consultado 11, agosto 2020). Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/matlab/math/optimizing-nonlinear-functions.html#bsgpg6p-11>

## ANEXO H. CÓDIGO MATLAB PERTENECIENTE AL COMANDO POLYFIT

```
function ecuaciondearrenius
% Método de ajuste lineal: polyfit
R =8.314; % J/gmol*K
k1= [0.07 0.12 0.14]; % Datos experimentales
Tc = [40 50 60]
T=Tc+273.15
invT = 1./T;
yl = log(k1);
% Ajuste de ecuación de la recta usando polyfit de orden 1
pl = polyfit(invT,yl,1);
% Comparación gráfica entre modelo lineal y datos experimentales
figure(1)
plot(invT,yl,'ko',invT,polyval(pl,invT),'k','LineWidth',2)
title('Ecuacion de arrehenius')
xlabel('1/Temperatura (1/K)')
ylabel('ln(k)')%,legend({'k1','k2','k3','k4','k5','k6'},'Location','eastoutside'), ...
%legend('boxoff'), hold on
% Despliegue de resultados
disp(['A1 = ' int2str(exp(pl(1,2))) ' (1/min)'])
disp(['E1 = ' int2str(-pl(1,1)*R) ' (J/gmol)'])
% Error cuadrático entre el modelo y datos experimentales
kmoderror1 = exp(pl(1,2))*exp(pl(1,1)*invT);
error1 = sumsqr(k1-kmoderror1);
disp(['error1 = ' num2str(error1)])
```