



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

Análisis de Propiedades de Componentes Puros para la Producción de Biodiesel: Metil Ésteres y Ácidos Grasos

José Carlos Cárdenas Rivera, Profesor-Investigador, carlosc@iqcelaya.itc.mx
Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya,
Av. Tecnológico y A. García Cubas s/n, Celaya, Guanajuato, México 38010

Rosa Elena Cárdenas Guerra, Doctora en Ciencias, janeiro2606@gmail.com
Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, CINVESTAV-IPN,
Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, México, D.F., México 07360

José Carlos Cárdenas Guerra*, Doctor en Ciencias, carlosgs@yahoo.com
Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato,
Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto., México 36050

Noviembre, 2013

* Autor corresponsal y persona quien presentará el trabajo.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

Análisis de Propiedades de Componentes Puros para la Producción de Biodiesel:
Metil Ésteres y Ácidos Grasos

Resumen

En el presente trabajo se analizaron las propiedades físicas y termodinámicas del ácido oleico y metil oleato a partir de aceite de *Jatropha curcas*, mediante métodos predictivos basados en contribución de grupos. De esta manera, los métodos de contribución de grupos de Joback y Reid (1987), Constantinou y Gani (1994), y Constantinou y col. (1995) fueron empleados debido a que se encuentran incorporados en simuladores de procesos comerciales (tales como ICAS y ASPEN ONE®). Dentro de la estimación de estas propiedades se concentró en identificar los grupos funcionales que caracterizan a nuestros compuestos en estudio y se comparó su precisión en base a propiedades establecidas de compuestos con estructuras similares. El método predictivo de Joback y Reid (1987) de ASPEN ONE® resultó ser el más apropiado.

Palabras Clave: Biodiesel, contribución de grupos, *Jatropha curcas*

I. Introducción

Hoy en día, la mayor parte de la energía empleada en el mundo proviene de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón); no obstante, esta dependencia tiene que ir decreciendo con la incorporación, cada vez mayor, de energías renovables como eólica, solar, geotérmica y la obtenida de biomasa. En esta última categoría existe un desarrollo importante en la producción de combustibles líquidos obtenidos a partir de fuentes naturales, los cuales se conocen como biocombustibles. Entre los biocombustibles se encuentran el bioetanol y el biodiesel.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

El biodiesel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos tales como aceites vegetales y/o grasas animales, y que se usa como combustible alternativo puede contribuir a la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera, y por lo tanto a prevenir el calentamiento global.

Tradicionalmente, el biodiesel es producido a través del método catalítico de transesterificación con alcoholes de bajo peso molecular (alcoholisis) en presencia de un catalizador homogéneo (ácido o básico) o heterogéneo. Los catalizadores más utilizados son los básicos (particularmente hidróxido de sodio e hidróxido de potasio) debido a que estos presentan una velocidad de reacción relativamente rápida y se logran altas conversiones. Sin embargo, cuando la materia prima contiene altas concentraciones de ácidos grasos libres o agua, es posible que ocurra una reacción de saponificación, lo cual ocasiona un mayor consumo de catalizador y hace más difícil el proceso de separación (Puna y col., 2010). Por tal motivo, se requiere de materia prima de alta pureza implicando un aumento en los costos de producción, tan sólo el 80% del costo total de producción del biodiesel es atribuido al refinado de los aceites vegetales (Lam y col., 2009). Por otro lado, los catalizadores ácidos (como el H₂SO₄) son insensibles al contenido de ácidos grasos libres en la materia prima, pero la velocidad de reacciones es muy lenta (Lam y col., 2010). En el caso de las lipasas, los altos costos de las mismas ocasionan que el proceso no sea rentable.

Entre los aceites estudiados se encuentran el aceite de canola (Issariyakul y col., 2008), girasol (Vicente y col., 2004), soya (Haas y col., 2006), palma (Kalam y Masjuki, 2002), colza (Ndiaye y col., 2005) e higuierilla (Ndiaye y col., 2006), siendo los cuatro primeros los más usados para la producción de biodiesel en Europa, Estados Unidos, Malasia e Indonesia, respectivamente. No obstante, existe una considerable atención en la búsqueda de fuentes que no compitan con



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

el consumo humano como el aceite de *Jatropha curcas* o aceites de reuso (Canakci, 2007; Achten y col., 2007).

Haciendo énfasis en la gran importancia que tiene desarrollar tecnologías, económicamente y técnicamente factibles, tendientes a producir este bioenergético, es fundamental conocer las propiedades físicas y termodinámicas de nuestros compuestos involucrados. La forma tradicional de estimar estas propiedades es vía experimental; sin embargo, nos siempre es posible debido, entre otros problemas, a las enormes dificultades técnicas y los elevados costos en equipo experimental que esto implica. Lo que nos llevar a recurrir al uso de métodos predictivos[†] que permitan estimar dichas propiedades.

Bajo esta perspectiva, el principal objetivo de este trabajo es analizar diferentes métodos predictivos en su estimación de propiedades físicas y termodinámicas para los componentes principales (ácidos grasos y metil ésteres) involucrados en la producción de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha curcas*[‡] [ya que los triglicéridos están compuestos de un 85-90% de ácido oleico, lo que significa una alta presencia del metil oleato en el biodiesel (Gübitz y col., 1999)]. Asimismo, será necesario seleccionar el método de estimación más exacto.

II. Metodología

En el presente trabajo se emplean dos métodos predictivos a través de contribución de grupos (CG) reportados por: *i)* Joback y Reid (1987) donde la propiedad de un compuesto es estimada como la suma de la CG de primer orden que ocurren en la estructura molecular y *ii)* Constantinou y Gani (1994) y

[†] Los métodos predictivos se basan en la información estructural de los compuestos mediante la que se estiman las interacciones entre moléculas.

[‡] *Jatropha curcas*, conocida como "piñón de tempate", es una *Euphorbiaceae* que tiene propiedades medicinales, proveniente de América Central. Presente en algunos estados del centro-oriente de México (Hidalgo, Morelos y Veracruz). Su fruto contiene aceite, aceite que puede servir para producir biocarburante, jabón o lámparas de aceite.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

Constantinou y col. (1995), el cual formula la estimación a dos niveles: el nivel básico utiliza la CG de primer orden, mientras que el segundo nivel usa una serie de grupos de segundo orden teniendo a los grupos de primer orden como bloques de construcción, lo que hace posible la distinción de isómeros.

Cabe mencionar que debido al espacio reducido para la elaboración de este trabajo, solamente estimamos las propiedades del ácido oleico y su respectivo éster monoalquílico (biodiesel) permitiendo comparar y analizar los resultados obtenidos con los diversos simuladores de procesos. Para esto, es necesario hacer uso de dos simuladores de procesos comerciales: i) ICAS versión 13.0 perteneciente al CAPEC de la Universidad Técnica de Dinamarca, y ii) ASPEN ONE® versión 7.0, desarrollado por Aspen Technology.

III. Resultados

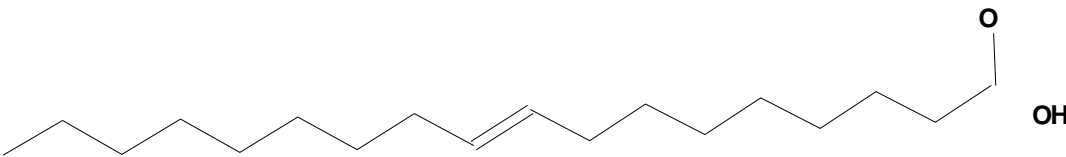
Las propiedades de cada componente (ácido graso y metil éster) fueron evaluados mediante los dos métodos predictivos anteriormente mencionados. No obstante, es importante señalar que cada método cuenta con ciertas suposiciones. Por ejemplo, el método de Joback y Reid (1987) asume no interacción entre grupos por lo cual la exactitud en la estimación de propiedades de fusión (ΔH_f°) es pobre, debido a la sensibilidad que tienen dichas propiedades con la conformación exacta de la molécula. Por otra parte, el método de Constantinou y Gani (1994) y Constantinou y col. (1995) tiene una base teórica para la definición e identificación de los grupos de segundo orden, que es el principio de conjugación, en donde la estructura molecular es vista como un híbrido de un número de formas conjugadas. Lo que permite expresar las contribuciones en términos de su significado físico mejor que en términos de parámetros ajustables. Como ejemplo de aplicación de los métodos predictivos, en la Tabla 1 y 2 se presentan las propiedades estimadas para el ácido oleico y el metil oleato. Las propiedades que se reportan son las que en general se determinan por CG, y corresponden a las propiedades básicas para comenzar una simulación. Sin embargo, no hay que



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

perder de vista que otras propiedades no reportadas en este trabajo también son necesarias. Asimismo se puede observar en las Tablas 1 y 2 que el método reportado por Joback y Reid (1987) de ASPEN ONE® da el resultado aproximado al de un valor experimental. Por otro lado, el manejo del ICAS es más práctico y permitió estimar al mismo tiempo un mayor número de propiedades con diversos métodos predictivos, en comparación con ASPEN ONE®. Es importante tener en cuenta que conforme aumenta el número de átomos de carbono y de insaturaciones, las propiedades reportadas en la literatura escasean. Gübitz y col. (1999) reportaron un porcentaje aproximado de la composición de ácidos grasos en el aceite de *Jatropha curcas* como sigue: 0-0.1% de ácido mirístico, 14.1-15.3% de ácido palmítico, 3.7-9.8% de ácido esteárico, 0-0.3% de ácido araquídico, 0-0.2% de ácido behénico, 0-1.3% de ácido palmitoleico, 34.3-45.8% de ácido oleico, 29-44.2% de ácido linoleico y 0-0.3% de ácido linoleico. De aquí que en este trabajo se presenta las propiedades físicas y termodinámicas del compuesto en mayor cantidad, esto es, el ácido oleico.

Tabla 1. Propiedades físicas t termodinámicas del ácido oleico contenido en el aceite de *Jatropha Curcas*.

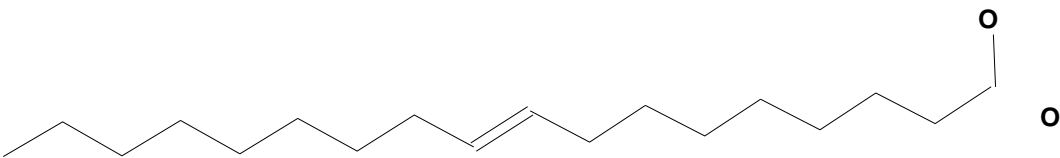
| Nombre | | Número de carbonos y doble ligadura | | Fórmula | |
|--|--------------------|-------------------------------------|--|---|----|
| Ácido oleico (Ácido <i>cis</i> -9-octadecenoico) | | 18:1 | | CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH | |
|  | | | | | |
| Propiedad Estimada | Parámetros | Constantinou y Gani (1994) | | Joback y Reid (1987) | |
| | | ICAS | | ICAS | AS |
| Peso molecular | PM | 282.46 | | 282.46 | |
| Temperatura crítica | T _c | 795.17 | | 784.55 | |
| Presión crítica | P _c | 12.16 | | 12.71 | |
| Volumen crítico | V _c | 1054.24 | | 1047.50 | |
| Factor acéntrico | ω | 1.151 | | 1.040 | |
| Temperatura de ebullición | T _b | 624.11 | | 760.91 | |
| Energía estándar de Gibbs de | ΔG_f° | -162.77 | | -163.01 | |



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

| | | | | |
|--|--------------------|---------|---------|--|
| formación a 298°K | | | | |
| Entalpía estándar de formación a 298°K | ΔH_f° | -649.15 | -647.90 | |
| Factor de compresibilidad crítico | Z_c | 0.194 | 0.204 | |
| Entalpía de vaporización a T_b | ΔH_{vb} | 58.46 | 72.78 | |
| Volumen molar de líquido a T_b | V_{lb} | 419.65 | 416.84 | |

Tabla 2. Propiedades físicas y termodinámicas del metil oleato.

| Nombre | | Número de carbonos y doble ligadura | | |
|--|--------------------|-------------------------------------|---------------|----|
| Metil oleato (Metil éster de ácido <i>cis</i> -9-octadecenoico) | | 18:1 | | Cl |
|  | | | | |
| Propiedad Estimada | Parámetros | Constantinou y Gani (1994) | Joback y Reid | |
| | | ICAS | ICAS | AS |
| Peso molecular | PM | 296.49 | 296.49 | |
| Temperatura crítica | T _c | 738.21 | 866.94 | |
| Presión crítica | P _c | 10.89 | 11.22 | |
| Volumen crítico | V _c | 1108.13 | 1105.50 | |
| Factor acéntrico | <i>ω</i> | 0.953 | 0.886 | |
| Temperatura de ebullición | T _b | 598.78 | 696.50 | |
| Energía estándar de Gibbs de formación a 298°K | ΔG_f° | -120.77 | -121.05 | |
| Entalpía estándar de formación a 298°K | ΔH_f° | -637.35 | -635.55 | |
| Factor de compresibilidad crítico | Z _c | 0.197 | 0.172 | |
| Entalpía de vaporización a T _b | ΔH_{vb} | 55.84 | 65.25 | |
| Volumen molar de líquido a T _b | V _{lh} | 442.16 | 441.06 | |



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

IV. Conclusiones

El método predictivo más exacto para nuestros compuestos fue el reportado por Joback y Reid (1987) de ASPEN ONE®. Los diferentes tipos de propiedades a estimar fueron los siguientes: *i)* propiedades primarias, las cuales son determinadas a partir de su estructura molecular, *ii)* propiedades secundarias que se derivan de las propiedades primarias o de datos experimentales y *iii)* las propiedades funcionales que dependen de la temperatura directamente. Los métodos predictivos son la única opción en el caso de que se disponga de datos parciales o cuando obtener resultados cualitativos sea una opción válida (por ejemplo, en las etapas iniciales de desarrollo de un proceso); es por ello, que se recomienda utilizarlos con precaución, principalmente, para el diseño de procesos de producción de biodiesel.

V. Bibliografía

- Achten, W.M.J., Mathijs, E., Verchot, L., Singh, V.P., Aerts, R., Muys, B. (2007). ***Jatropha Biodiesel Fueling Sustainability?***. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1, 283-291.
- Canakci, M. (2007). **The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks**. *Bioresource Technology*, 98, 183-190.
- Constantinou, L., Gani, R., O'Connell, J.P. (1995). **Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K using a New Group Contribution Method**. *Fluid Phase Equilibria*, 103, 11-22.
- Constantinou, L., Gani, R. (1994). **New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds**. *AIChE Journal*, 40, 1697-1710.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

- Gübitz, G.M., Mittelbach, M., Trabi, M. (1999). **Exploitation of the Tropical Oil Seed Plant *Jatropha Curcas* L.** *Bioresource Technology*, 67, 73-82.
- Haas, M.J., McAloon, A.J., Yee, W.C., Foglia, T.A. (2006). **A Process Model to Estimate Biodiesel PROduction Costs.** *Bioresource Technology*, 97, 671-678.
- Issariyakul, T., Kulkarni, M.G., Meher, L.C., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N. (2008). **Biodiesel Production from Mixtures of Canola Oil and Used Cooking Oil.** *Chemical Engineering Journal*, 140, 77-85.
- Joback, K.G., Reid, R.C. (1987). **Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions.** *Chemical Engineering Communications*, 57, 233-243.
- Kalam, M.A., Masjuki, H.H. (2002). **Biodiesel from Palmoil – An Analysis of Its Properties and Potential.** *Biomass & Bioenergy*, 23, 471-479.
- Lam, M.K., Lee, K.T., Mohamed, A.R. (2010). **Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking oil) to Biodiesel: A Review.** *Biotechnology Advances*, 28, 500-518.
- Lam, M.K., Tan, K.T., Lee, K.T., Mohamed, A.R. (2009). **Malaysian Palm Oil: Surviving the Food versus Fuel Dispute for a Sustainable Future.** *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13, 1456-1464.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

Ndiaye, P.M., Franceschi, E., Oliveira, D., Dariva, C., Tavares, F.W., Oliviera, J.V. (2006). **Phase Behavior of Soybean Oil, Castor Oil and Their Fatty Acid Ethyl Esters in Carbon Dioxide at High Pressures.** *The Journal of Supercritical Fluids*, 37, 29-37.

Ndiaye, P.M., Tavares, F.W., Dalmolin, I., Dariva, C., Oliveira, D., Oliviera, J.V. (2005). **Vapor Pressure Data of Soybean Oil, Castor Oil, and Their Fatty Acid Ethyl Ester Derivatives.** *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50, 330-333.

Puna, J.F., Gomes, J.F., Correia, M.J.N., Soares Dias, A.P. Bordado, J.C. (2010). **Advances on the Development of Novel Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Triglycerides in Biodiesel.** *Fuel*, 89, 3602-3606.

Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. (2004). **Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems.** *Bioresource Technology*, 92, 297-305.