UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS ISOMERIZADOS COMO ADITIVOS PARA EL MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES DE FLUJO EN FRIO DEL BIODIESEL

Jonathan Fabian Sierra Cantor

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2016

Ésteres alquílicos de ácidos grasos isomerizados como aditivos para el mejoramiento de las propiedades de flujo en frio del biodiesel

Jonathan Fabian Sierra Cantor

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Química

Director (a):
Ph.D, Qca Catálisis Carlos Alberto Guerrero Fajardo

Línea de Investigación:
Química de biocombustibles
Grupo de Investigación:
Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2016

A mis padres, mi hermano y mi novia por su apoyo incondicional durante la realización de este trabajo.

Agradecimientos

Agradezco a la Dirección de Investigación de la Sede Bogotá por la financiación de ese trabajo mediante el proyecto con código 27522 titulado “Mejoramiento del proceso de producción de biodiesel mediante el uso de catalizadores heterogéneos” aprobado en el marco de la convocatoria “CONVOCATORIA DEL PROGRAMA NACIONAL DE PROYECTOS PARA EL FORTALECIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN, LA CREACIÓN Y LA INNOVACIÓN EN POSGRADOS DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA 2013-2015”. Agradezco también al grupo de Investigación de Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales (APRENA).

Agradezco a mi director de tesis, el profesor Carlos Guerrero, por su gran apoyo, sus observaciones, su paciencia, las muchas cosas que me ha enseñado durante estos años, a través de las cuales me ha ayudado inmensamente en mi formación como profesional y como persona.

Agradezco al Doctor Ignacio Contreras Andrade, profesor de la Facultad de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad Autónoma de Sinaloa y todo el cuerpo colegiado de dicha facultad por el invaluable apoyo durante la realización de mi pasantía en el laboratorio de catálisis. Agradezco también a los profesores María del Pilar Triviño y José Martínez, del Laboratorio de Carbones y del Laboratorio de Catálisis de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia por su apoyo en la preparación de catalizadores.

Agradezco al profesor Hugo Zea Ramírez del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, así como al personal del Laboratorio de Ingeniería Química por su apoyo en el trabajo realizado en sus instalaciones. Agradezco también al personal del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear por su apoyo y paciencia. Agradezco también a los profesores Eliseo Avella, Luis Carlos Moreno, Carlos Daza, Yesmith Santos, Luz Mary Salazar, a los directivos, estudiantes y todas las personas del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia que me apoyaron durante la realización de este trabajo. Hago un Agradecimiento especial al estudiante de Maestría Jonathan Parra, así como a los demás estudiantes vinculados al grupo de investigación APRENA, sin los cuales este trabajo no se habría llevado a buen término.

Finalmente, agradezco a mis padres, a mi hermano, mi novia, mis amigos y a todas aquellas personas que no alcanzo a mencionar aquí pero que me colaboraron, me apoyaron de diferentes maneras e hicieron una contribución a que esto fuera posible.

Resumen

El biodiesel ha sido propuesto como el principal remplazo del diésel convencional, por lo cual su producción ha incrementado en los últimos años. El principal inconveniente técnico de este es que no presenta un comportamiento adecuado en ambientes fríos. Con el fin de mejorar las propiedades de flujo en frio del biodiesel, la síntesis de ésteres alquílicos de ácidos grasos ramificados mediante catálisis heterogénea ha demostrado buenos resultados mejorando las mismas sin afectar significativamente otras propiedades. Teniendo en cuenta que la reacción de isomerización usando catalizadores heterogéneos ácidos no se puede llevar a cabo sobre ácidos grasos saturados, se propuso la síntesis, caracterización y uso de una zeolita tipo ferrierita impregnada con platino como catalizador heterogéneo sobre ácidos grasos saturados e insaturados para llevar a cabo la reacción de hidroisomerización. El catalizador fue preparado partiendo de una zeolita comercial a través de tratamiento con ácido clorhídrico e intercambio iónico con nitrato de amonio, seguido de impregnación húmeda y reducción de cloruro de tetraaminplatino (II), el cual fue caracterizado por SEM, EDX, TEM, XRF, TPD-NH_3, IR, y sortometría de nitrógeno. Debido a los tratamientos aplicados a la ferrierita, nueva mesoporosidad fue creada, facilitando el arribo y adsorción de los ácidos grasos a los sitios activos. La reacción de hidroisomerización fue llevada a cabo a 275 ºC, presión de 1.7 MPa por 6 h. Los productos de la reacción fueron caracterizados mediante RMN. Dichos productos fueron esterificados y sus propiedades de flujo en frio fueron evaluadas, mostrando que presentaban valores de punto de nube y punto de fluidez mejores que los ésteres alquílicos de los ácidos grasos no ramificados. El uso de ésteres isobutílicos de ácidos grasos ramificados como aditivos para el mejoramiento de las propiedades de flujo en frio mostro reducir en punto de nube y punto de fluidez del biodiesel de oleína de palma en 6 (10 a 4°C) y 4 ºC (7 a 3°C) respectivamente.

Palabras clave: Zeolita ferrierita, catalizador bifuncional, Reacción de hidroisomerización, ésteres alquílicos de ácidos grasos isomerizados, Propiedades de flujo en frio.

Abstract

The biodiesel has been proposed as the main replacement of conventional diesel oil, whereby its production has increased in the last years. The main technical problem of this fuel is that doesn´t have an adequate behavior in cold environments. In order to enhance biodiesel cold flow properties, branching of the fatty acids through isomerization reaction over acid heterogeneous catalyst has shown good results improving these properties without affect significantly other properties. Taking into account that isomerization reaction cannot be done on saturated fatty acid, in this work has been proposed the synthesis, characterization and use of a ferrierite zeolite impregnated with platinum as heterogeneous acid catalyst for carry out the hydroisomerization reaction over saturated and unsaturated fatty acid alkyl esters. The catalyst was prepared through activation with chlorhydric acid and ammonium nitrate ionic exchange followed by wet impregnation of Tetraamminplatinum (II) chloride over a commercial ferrierite and characterized by SEM, EDX, TEM, XRF, TPD-NH_3, infrared analysis, and nitrogen sorption measurements. Due to the treatments, which that were applied to ferrierite, new mesoporosity was created, facilitating the arrival and adsorption of the fatty acid alkyl esters to active sites Hydroisomerization reaction, was carried out to 285 ºC and 1.7 MPa by 6h. Reaction products were characterized through NMR analysis. They are esterified and their cold flow properties were evaluated, showed that they have better cold flow properties than non-branching fatty acid alkyl esters. The use of isobutyl esters as cold flow properties improvers reached decrease the cloud point and the pour point in 6 (10 a 4°C) and 4 ºC (7 a 3°C) of palm olein biodiesel respectively.

Keywords: Ferrierite zeolite, bifunctional catalyst, Hydroisomerization Reaction, Branching fatty acid alkyl esters, cold flow properties.

Contenido

Pág.

1. Introducción 1
1.1 Antecedentes 2
1.1.1 Producción de Biodiesel 2
1.1.2 Propiedades del Biodiesel 4
1.1.2.1 Propiedades de flujo en frio 6
1.1.2.2 Estabilidad del biodiesel 9
1.1.2.3 Otras propiedades del Biodiesel 10
1.1.3 Generalidades del biodiesel en Colombia 11
1.2 Identificación del problema 12
1.3 Justificación 13
1.4 Solución propuesta 13
1.5 Objetivos 14
1.5.1 Objetivo general 14
1.5.2 Objetivos específicos 14

2. Alternativas de Mejoramiento de las Propiedades de Flujo en Frio del Biodiesel-Revisión 15
2.1 Mezclas de Biodiesel proveniente de diferentes aceites. 15
2.2 Fraccionamiento por cristalización 16
2.3 Transesterificación con alcoholes diferentes al metanol y etanol. 17
2.4 Procesos de Conversión de la estructura del éster alquílico en el Biodiesel. 18
2.4.1 Formación de poliésteres 19
2.4.2 Ramificación de la cadena alifática 20
2.4.3 Rompimiento por tratamiento térmico y catalítico del aceite 25
2.5 Aditivos para el mejoramiento de las propiedades de flujo en frío del biodiesel. 27
2.6 Conclusiones 29

3. Reacción de Hidroisomerización en ácidos grasos 31
3.1 Antecedentes 31
3.2 Materiales y métodos. 35
3.2.1 Síntesis del catalizador 35
3.2.2 Caracterización del catalizador. 37
3.2.3 Evaluación de la reacción de hidroisomerización. 37
3.3 Resultados y Discusión. 38
3.3.1 Síntesis y Caracterización del catalizador 38
3.3.2 Evaluación de la reacción de hidroisomerización. 55
3.4 Conclusiones. 63

4. Esterificación de los ácidos grasos con alcoholes de mayor peso molecular ..64
4.1 Antecedentes....64
4.2 Materiales y Métodos....66
4.2.1 Síntesis de los ésteres alquílicos de ácidos grasos lineales. 66
4.2.2 Síntesis de los ésteres isobutílicos de ácidos grasos isomerizados....66
4.2.3 Caracterización y determinación de las propiedades de flujo en frío de los ésteres alquílicos. 66
4.3 Resultados y Discusión....67
4.3.1 Síntesis de los ésteres alquílicos de ácidos grasos. 67
4.4 Conclusiones 71

5. Efecto del éster isobutílico isomerizado como aditivo sobre el biodiesel de palma 72
5.1 Antecedentes....72
5.2 Materiales y Métodos....73
5.3 Resultados y Discusión....73
5.4 Conclusiones. 74

6. Conclusiones y recomendaciones 75
6.1 Conclusiones 75
6.2 Recomendaciones 76

A. Anexo: Calorimetría Diferencial de Barrido de Ésteres de los Ácidos Palmítico, Esteárico y Oleico. 77

Bibliografía 81

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Comportamiento de la producción y consumo de combustibles líquidos a. Estimación del consumo de combustible para el sector transporte b. Estimación de la producción de combustibles líquidos por materia prima. Fuente: The Outlook for Energy: A View to 2040, 2015 (2). 1
Figura 1-2: Reacción de Transesterificación (5). 2
Figura 1-3: Procesos de producción de biodiesel (6; 9; 12; 13; 14). 3
Figura 1-4: Perfil de ácidos grasos de los diferentes aceites usados en la elaboración de biodiesel. Fuente: Hoekman y otros (2012) (4). 5
Figura 1-5: Distribución del porcentaje de mezcla de biodiesel en Colombia Fuente: Fedebiocombustibles (76). 12
Figura 2-1: Síntesis de trimetilolpropano éster por reacción de transesterificación (116).19
Figura 2-2: Síntesis de diésteres desde ácidos grasos. Fuente: Moser *et al,* 2007 (114).20
Figura 2-3: Mecanismo de epoxidación de ácidos grasos insaturados con peróxido de hidrógeno y ácido arilselénico como catalizador. Fuente: De torres *et al*, 2012 (133)..... 21
Figura 2-4: Mecanismo de apertura del epóxido en ésteres metílicos de ácidos grasos usando un complejo de BF_3- etil éter como catalizador (138). 23
Figura 2-5: Mecanismos por radicales del craqueo térmico de los ésteres metílicos de ácidos grasos (112). 25
Figura 2-6: Reacciones que transcurren durante la ruptura de los ácidos grasos en la oxidación hidrotérmica (113). 26
Figura 2-7: Síntesis de Estólidos desde ácido oleico (Fuente: Isbell, 2011 (190)) 29
Figura 3-1: Productos de la isomerización catalítica de ácidos grasos insaturados (190). 31
Figura 3-2: Diagrama de energía del proceso de deshidrogenación catalítica sobre Pt. Eliminación de hidrógeno 1,1 (—) y 1,2 (- -) (191). 32
Figura 3-3: Mecanismos de isomerización catalítica ácida. A. Migración de grupo Alquílico. B. Formación del carbocatión isopropilo (78). 33
Figura 3-4: Análisis Infrarrojo del proceso de activación. 38
Figura 3-5: Análisis de difracción de rayos X del proceso de Activación. 39
Figura 3-6: Estructura y celda unitaria de la ferrierita en tres diferentes planos. a. micrografía de TEM de la ferrierita HSZ 720 KOA. b. Plano con índices de Miller (1 0 0). c. Plano con índices de Miller (0 1 0).d. Plano con índices de Miller (0 0 1)..... 40
Figura 3-7: Análisis Infrarrojo del proceso de impregnación. 42
Figura 3-8: Análisis de difracción de rayos X del proceso de Impregnación. 44

Figura 3-9: Reducción a Temperatura Programada (TPR) de experimentos de impregnación # 1, 2, 3, 10, 13 y 15. 45
Figura 3-10: Microfotografías de Microscopia electrónica de Transmisión. A. Zeolita Inicial. B. Exp. #3 – 2 mL HCl 1M – 22.56 mg Pt/g zeolita. C. Experimento #2 - 2 mL HCl 1M – 11.28 mg Pt/g zeolita. D. Experimento #10 - 5 mL HCl 1M – 11.28 mg Pt/g zeolita. E. Experimento #13 - 25 mL NH_4Cl 1.3M – 5.46 mg Pt/g zeolita. 46
Figura 3-11: Análisis de difracción de rayos X del proceso de Reducción. 47
Figura 3-12: Microfotografías de Microscopia electrónica de Barrido. A. Zeolita Inicial. B. Exp. #11 – 5 mL HCl 1 M – 0 mg Pt/ g Zeolita – 350°C. C. Exp. #3 – 2 mL HCl 1M – 22.56 mg Pt/g zeolita – 350°C. D. Exp. #10 - 5 mL HCl 1 M – 11.28 mg Pt/ g Zeolita – 350°C. E. Exp. #15 - 25 mL NH_4Cl 1.3 M – 5.64 mg Pt/ g Zeolita – 550°C. 49
Figura 3-13: Espectro del experimento # 13 (25 mL NH4-Cl 1.3 M – 5.64 mg Pt / g zeolita 550°C) de la espectroscopia de rayos X con energía dispersa (EDX). 50
Figura 3-14: Isotermas de las zeolitas impregnadas con platino luego de la reducción. .. 52
Figura 3-15: Grafica diferencial de tamaño de poro de las zeolitas impregnadas con platino después de reducidas. 53
Figura 3-16: Análisis de desorción a temperatura programada de amoniaco (TPD-NH_3) de experimentos seleccionados. 54
Figura 3-17: Espectro de RMN ^1H de los productos de hidroisomerización de los ácidos grasos. A. Ácido oleico isomerizado. B. Ácido esteárico isomerizado. C. Ácido palmítico isomerizado. 57
Figura 3-18: Espectro RMN DOSY 2D de los productos de hidroisomerización de los ácidos grasos. A. Ácido oleico isomerizado. B. Ácido esteárico isomerizado. C. Ácido palmítico isomerizado. 58
Figura 3-19: Espectros de resonancia magnética nuclear ^{13}C, DEPT 45 y DEPT 135 de los productos de hidroisomerización de los ácidos grasos. A. Ácido oleico isomerizado. B. Ácido esteárico isomerizado. C. Ácido palmítico isomerizado. 61
Figura 4-1: Cromatograma obtenido para los oleatos de etilo e isobutilo. 67
Figura 4-2: Mecanismo de esterificación de ácidos grasos catalizados por ácidos. 69
Figura 4-3: Representación del acercamiento intermolecular para la formación de cristales. A. Estereato de metilo. B. Estereato de Isobutilo. C. Oleato de metilo D. Oleato de Isobutilo. 70

Figura A 1. Curvas de cristalización y fusión para los palmitatos de isopropilo e isobutilo. 78
Figura A 2. Curvas de cristalización y fusión para los Estereatos de isopropilo e isobutilo. 79
Figura A 3 Curvas de cristalización y fusión para los Oleatos de isopropilo e isobutilo. .. 79

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1: Propiedades del biodiesel, del diésel y de sus mezclas para motores. 5
Tabla 1-2: Efecto de las características de la estructura de los ésteres alquílicos de ácidos grasos sobre sus propiedades como combustibles (5) (43). 6
Tabla 1-3: Propiedades de algunos ésteres alquílicos de ácidos grasos (Tomado y adaptado de Moser, 2009 (5) y Knothe & Dunn, 2009 (38)) 8
Tabla 2-1: Propiedades de flujo en frio del biodiesel producido a partir de aceites con altos contenidos de ácidos grasos saturados con diferentes alcoholes. 18
Tabla 2-2: Efecto de la isomerización/ hidroisomerización sobre los usando como catalizador beta zeolitas (Tomado de: Reaume y Ellis, 2013 (153)) 24
Tabla 3-1: Propiedades de zeolitas usadas para la isomerización de ácidos grasos. 34
Tabla 3-2: Métodos de activación de la zeolita tipo ferrierita. 35
Tabla 3-3: Método de impregnación y reducción de la zeolita ferrierita activada 36
Tabla 3-4. Análisis de composición de fases y tamaño de cristal de las zeolitas activadas mediante difracción de rayos X. 40
Tabla 3-5: Composición de las zeolitas activadas determinada mediante fluorescencia de rayos X. 41
Tabla 3-6: Ventajas y Desventajas de los métodos de activación de la zeolita usados en el tratamiento de la zeolita tipo ferrierita (204; 205; 206). 42
Tabla 3-7: Análisis de composición de fases y tamaño de cristal de las zeolitas impregnadas mediante difracción de rayos X. 43
Tabla 3-8: Temperaturas de reducción de las zeolitas impregnadas seleccionadas. 45
Tabla 3-9: Análisis de composición de fases y tamaño de cristal mediante difracción de rayos X de las zeolitas impregnadas y reducidas. 48
Tabla 3-10: Composición elemental de superficie determinada mediante análisis SEM-EDX. 51
Tabla 3-11: Análisis de área superficial BET, superficie de microporos y volumen de microporo de las zeolitas impregnadas con platino después de reducidas. 52
Tabla 3-12: Regiones de desorción en el análisis TPD-NH_3 de las zeolitas impregnadas con platino. 55
Tabla 3-13: Determinación de ácidos grasos libres e índice de yodo para los productos de reacción de la hidroisomerización. 56

Tabla 3-14: Asignación de señales de RMN ^{1}H de los productos de la reacción de hidroisomerización. 60
Tabla 3-15: Asignación de señales de RMN ^{13}C DEPT 45 y 135º de los productos de la reacción de hidroisomerización. 62
Tabla 4-1: Propiedades de los alquil-ésteres de aceite de palma con diferentes alcoholes (106). 64
Tabla 4-2: Rendimiento de las reacciones de esterificación acida y pureza de los ésteres producidos. 68
Tabla 4-3: Propiedades de flujo en frio de los ésteres alquílicos producidos. 69
Tabla 5-1: Resultados del uso de los ésteres isobutílicos de ácidos grasos como aditivos para el mejoramiento de las propiedades del flujo en frio del biodiesel de oleína de palma 73
Tabla A-1: Temperaturas y entalpias de cristalización y de fusión para los ésteres Isopropílicos e isobutílicos. 78

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A_{BET}	Área interna del sólido	$\frac{m^2}{g}$	ver DIN ISO 9277
ΔH_0	Poder calorífico superior	$\frac{MJ}{Kg}$	ver DIN 51857
T	Temperatura	K	*DF*
t	Tiempo	S	*DF*

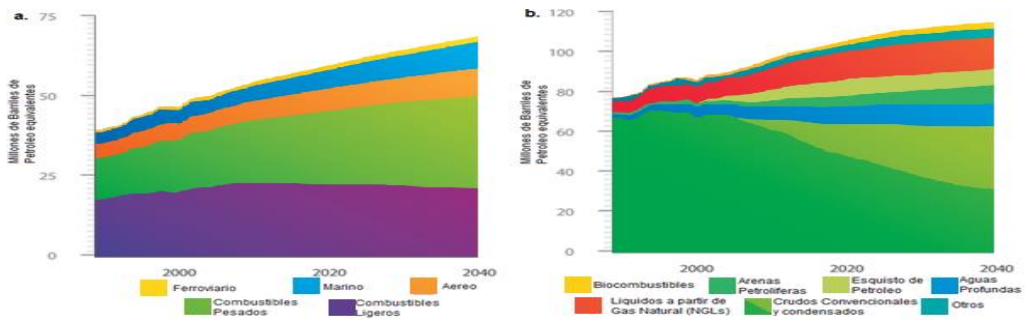
Abreviaturas

Abreviatura	Término
MTOE	millones de toneladas equivalentes de petróleo
FAME	Fatty acid methyl esters (Ésteres metílicos de ácidos grasos)
FAAE	Fatty acid alkyl esters (Ésteres alquílicos de ácidos grasos)
ASTM	American Standard of Testing and Materials (Estándares Americanos de ensayos y materiales)
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
PP	Pour Point (Punto de Fluidez)
CP	Cloud Point (Punto de Nube)
CFPP	Cold Filtering Plugging Point (Punto de Obstrucción de Filtro en Frío)

1. Introducción

En el mundo globalizado la demanda de energía, estimada en 12928,4 MTOE (millones de toneladas equivalentes de petróleo) para el 2014 (1), va en constante aumento al punto que se estima que se incremente en más del 30% para alcanzar los 16899.7 MTOE (2) para el 2040. En este escenario, se espera una escasez de recursos fósiles en el mediano y largo plazo, ya que se estima que los 239800 millones de toneladas de petróleo de reservas probadas se agotarán en 52.5 años y los 168390 MTOE de gas en 54.1 años (1), por lo cual se hace imperativo la búsqueda y optimización de nuevas alternativas de producción energética, en especial de combustibles líquidos para el sector de transporte. Se espera que este sector alcance una demanda de 3299.8 MTOE para el 2040 (2) y como se observa en la Figura 1-1(a), se espera aumente la participación de combustibles pesados tipo diésel. Por otro lado, los biocombustibles, principalmente biodiesel y bioetanol, alcanzaron una producción mundial de 7,079 x 10^{-1} MTOE para 2014 (1), manteniendo así una tendencia en aumento (Figura 1-1 (b)) bajo la cual se estima llegarán a representar el 7% de la oferta de combustibles para transporte en el 2040 (2), por lo que se espera sean la opción adecuada para una transición hacia energías renovables en el mediano plazo. En el caso del remplazo del combustible tipo diésel, la producción mundial de biodiesel fue de 30,1 millones de tonelada por año para el 2014, y se espera que incremente hasta alcanzar una producción de 35 millones de toneladas por año para el 2020, de acuerdo a la legislación de EE.UU. y los países de la Unión Europea, los cuales demandan un contenido del 20 y 10% en mezcla con el diésel respectivamente (3), con lo cual se espera cubrir una parte de la demanda de combustibles en el sector de transporte.

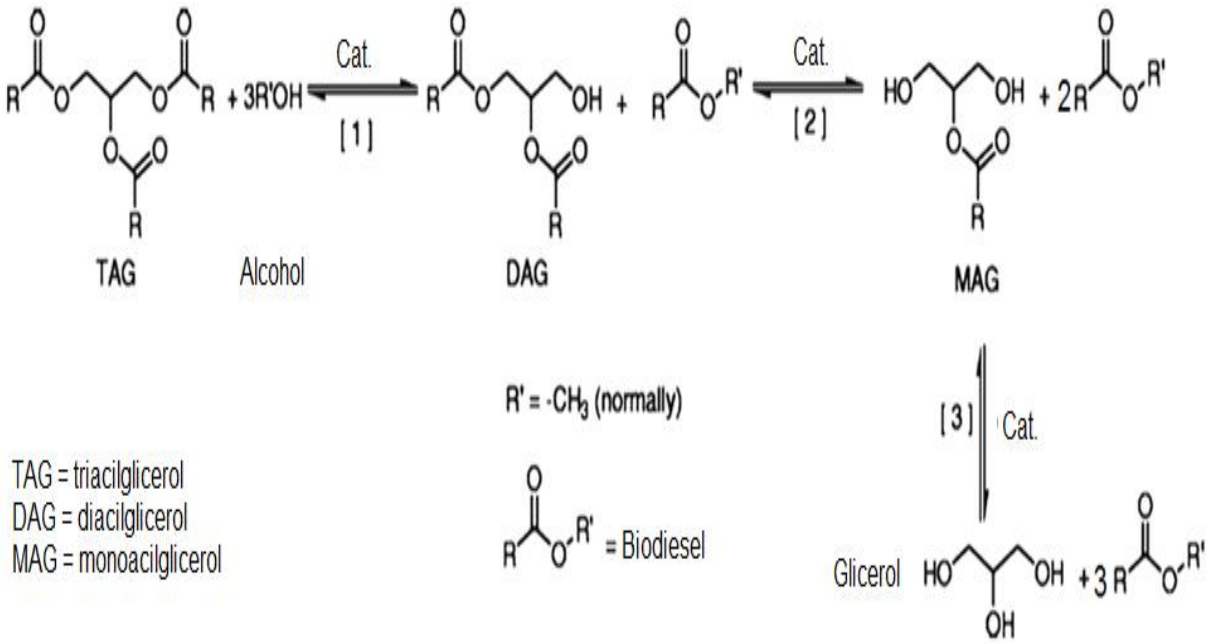
Figura 1-1: Comportamiento de la producción y consumo de combustibles líquidos a. Estimación del consumo de combustible para el sector transporte b. Estimación de la producción de combustibles líquidos por materia prima. Fuente: The Outlook for Energy: A View to 2040, 2015 (2).



1.1 Antecedentes

El biodiesel es una mezcla de ésteres alquílicos (principalmente metílicos) de ácidos grasos que se obtiene a partir de aceites y grasas mediante la reacción de transesterificación (Figura 1-2), con la cual se busca un producto con propiedades similares a las del diésel convencional. Este producto debe cumplir una serie de especificaciones de viscosidad, densidad, calidad de ignición (número de cetano), estabilidad a la oxidación, poder calorífico, propiedades de flujo y otras propiedades especificadas (ASTM D6751-08 y EN 14214) (4; 5) para asegurar que funcione de manera adecuada en motores diésel.

Figura 1-2: Reacción de Transesterificación (5).

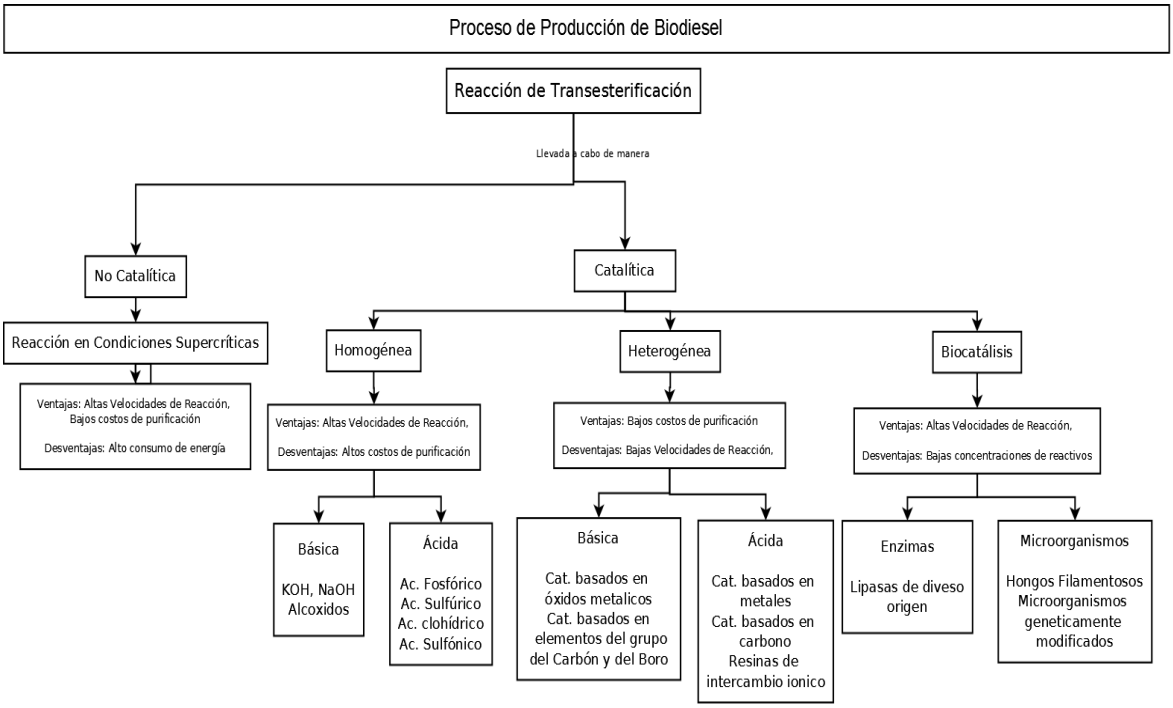


1.1.1 Producción de Biodiesel

Existen diversas metodologías para la elaboración del biodiesel (Figura 1-3), entre las cuales el método más común con el que se elabora el biodiesel a nivel industrial es aquel que usa como catalizador homogéneo hidróxido de sodio o potasio y como alcohol el metanol, produciendo así ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME por sus siglas en ingles), existiendo en la actualidad para este proceso una capacidad instalada de 7260 toneladas por año para procesos en batch, y 8000 toneladas por año en proceso en continuo (6). En años recientes, investigadores en catálisis heterogénea han desarrollado

metodologías que permiten establecer a través de algunas características del sólido el comportamiento como catalizadores heterogéneos en la transesterificación (7), permitiendo catalizadores que lleven a cabo procesos como la esterificación, transesterificación e incluso modificaciones en la cadena de los ácidos grasos en la misma etapa de producción (6; 8). Por otro lado, se han desarrollado tecnologías como el ultrasonido con el fin de mejorar el proceso (9), la destilación reactiva, así como el uso de membranas para eliminar las costosas y contaminantes operaciones de purificación (6). Condiciones como la temperatura, agitación, relación molar metanol-aceite, al igual que las condiciones del aceite mismo, como la cantidad de ácidos grasos libres, la humedad y grado de oxidación que presente, afectaran de manera significativa el proceso (10), especialmente cuando se usan catalizadores básicos (11).

Figura 1-3: Procesos de producción de biodiesel (6; 9; 12; 13; 14).



Entre las materias primas actualmente utilizadas para la producción de biodiesel se encuentran los aceites de mayor producción a nivel mundial como el aceite de colza (84%), girasol (13%), palma (1%), soya, entre otros (2%), que se caracterizan por ser también utilizados como alimentos, lo cual ha generado un aumento en el precio de los mismos (15), llegando a representar alrededor del 80% del costo de producción del biodiesel (15; 3). También se han utilizado diversas fuentes como aceites no comestibles (16; 17) como la Jartropha curcas (18) o la Karanja (19), grasas animales como aceite de pollo (20) o sebo de vaca, aceites usados de cocina (21) o fuentes de las denominada tercera generación de biocombustibles (22) como las microalgas (23), que aunque con diferentes problemas técnicos, ha logrado disminuir en parte el costo de producción. Así,

mientras que en la producción de biodiesel desde aceite de colza y palma el costo de la materia llego a representar el 83,5 y 71,2% de los costos totales respectivamente, solo represento el 44,4% cuando se usó aceites usados de cocina (24).

Para seleccionar la materia prima en el proceso de producción de biodiesel apropiadamente se debe evaluar la totalidad del ciclo de vida que incluye la disponibilidad de tierras, prácticas de cultivo, balance y administración de la energía, emisiones de gases de efecto invernadero, uso de pesticidas, fertilizantes, erosión del suelo, efecto sobre el medioambiente, costos de logística, valor agregados de los co-productos, creación y/o mantenimiento de empleos, requerimientos y disponibilidad de agua, que permita cumplir con la totalidad de la demanda constante para la producción de biodiesel (25). Dependiendo de esto, así como de algunas características de estos aceites, como el índice de acidez, contenido de agua (26) y la presencia de algunas sustancias que puedan actuar como surfactante, se define el proceso de producción utilizado (27; 28). Por otro lado, otras propiedades como su composición de ácidos grasos insaturados (Índice de yodo) (15), estabilidad a la oxidación (índice de peróxido) y el contenido de componentes menores determinarán sus propiedades como combustible (15). Esto será desarrollado en la siguiente sección.

1.1.2 Propiedades del Biodiesel

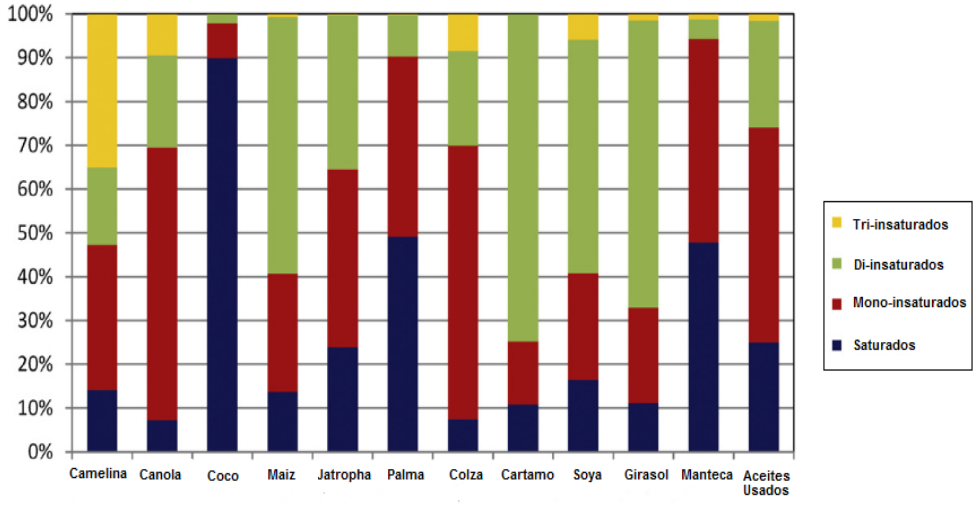
El biodiesel se produce con el fin de modificar las propiedades de los aceites para hacerlas similares a las del diésel convencional, en especial, lograr una significativa disminución de la viscosidad, ya que la alta viscosidad cinemática genera una pobre combustión y resulta en depósitos y altas emisiones de humos negros (5; 29), así como atomización dentro de los inyectores, problemas para la succión desde los tanques de almacenamiento y la capa de biodiesel adherida sobre las paredes de los sistemas de combustión facilita la corrosión, por lo cual se disminuye en gran medida la vida útil de los mismos (29). Normalmente, el biodiesel es menos estable y solidifica a mayores temperaturas que el diésel de origen fósil (30), además de que presenta un mayor punto de inflamabilidad, número de cetano, mayor contenido de humedad, sedimentos y una menor densidad (31). Podemos observar en la Tabla 1-1 las propiedades del biodiesel que permiten su mezcla con diésel, hasta en concentraciones del 20%, sin que se altere de manera significativa la eficiencia de los motores, ni que se haga necesario hacer modificaciones en los mismos. Mezclas con contenidos del biocombustible superiores, tiene efectos negativos sobre la eficiencia y la vida útil de los motores, principalmente debido a las malas propiedades de flujo en frio, mayor viscosidad y un menor poder de combustión del biodiesel (32).

Tabla 1-1: Propiedades del biodiesel, del diésel y de sus mezclas para motores.

Propiedad	Unidad	Aceite de palma (33)	Biodiesel de palma (34)	Biodiesel (ASTM D6751)	Diésel Colombia (Ecopetrol)	Mezclas B6-B20 (ASTM D7467)
Viscosidad cinemática (40°C)	mm^2/s	39.6	4.33	1.9-6.0	2.0-5.0	1.9-4.1
Punto de inflamabilidad	°C	267	434	130 min	52 min	52 min
Densidad	g/cm^3	0.92	0.8642	0.86-0.9	0.876 min	-
Poder Calorífico	MJ/Kg	-	39.84	-	42.53	-
Número de Cetano	-	42	57.3	47 min	45	40 min
Punto de Nube	°C	31	16.0	Reportar	N. A	Reportar
Punto de fluidez	°C	-	12.0	-	3	-
Punto de obstrucción de filtro en frio	°C	-	12.0	-	-	-
Contenido de Azufre	%	<0.005	<0.005	0.05 Max	0.5 Max.	0.05

Las propiedades descritas en la Tabla 1-1 dependen de la estructura de los ésteres alquílicos (5), la cual a su vez depende tanto del alcohol usado al momento de hacer la transesterificación así como de la composición de ácidos grasos del aceite empleado como materia prima (Figura 1-4), existiendo una clara correlación entre estas propiedades y las moléculas de ácidos grasos con insaturaciones presentes (35; 5; 36; 37). Características como la longitud de cadena, número y configuración de los dobles enlaces y el uso de alcoholes con diferentes pesos moleculares e isomerizaciones afectan de manera significativa las propiedades del combustible (38).

Figura 1-4: Perfil de ácidos grasos de los diferentes aceites usados en la elaboración de biodiesel. Fuente: Hoekman y otros (2012) (4).



En la Tabla 1-2, se resume el efecto que tiene cada una de estas variables sobre las diferentes propiedades de las moléculas que componen el combustible. Otros constituyentes menores que se encuentran de manera significativa en el aceite de palma y el biodiesel derivado (5; 39) como monoglicéridos (40), esteríl glucósidos libres (39) y acetilados, así como jabones (41), tienen un efecto negativo sobre la calidad del combustible (42). El biodiesel solubiliza estos compuestos mejor a bajas temperaturas (30), por lo que estos pueden precipitar cuando se ponen en contenedores a mayores temperaturas.

Tabla 1-2: Efecto de las características de la estructura de los ésteres alquílicos de ácidos grasos sobre sus propiedades como combustibles (5) (43).

Característica de la estructura	**p.f.**	**E.O.**	*N*	**$\Delta_c H^\circ$**	**C.N.**	**L.**
Longitud de cadena	-	+	-	+	+	+
Mayor número de dobles enlaces	+	-	+	-	-	+
Estereoisómero *Cis*-	+	-	+	N.E.	*	*
Longitud de alcohol usado	+	-	-	+	N.E	N.E.

+ afecta de manera positiva la propiedad. **-** Afecta de manera negativa la propiedad **N.E.** No tiene efecto sobre la propiedad ***** No ha sido reportado el efecto sobre la propiedad *p.f.* punto de fusión. *E.O.* estabilidad a la oxidación. *v* viscosidad. *ΔcH°* entalpia estándar de combustión. *C.N.* número de cetano. *L.* Lubricidad

El Biodiesel producido a partir de aceites como el de girasol, soya, Jartropha, que presentan un alto contenido de ácidos grasos insaturados (hasta del 85%), se caracteriza por presentar buenas propiedades de flujo en frío (sección 1.1.2.1), es decir, valores bajos punto de fluidez y punto de nube, pero presentan una baja estabilidad frente a la oxidación y bajo poder calorífico (sección1.1.2.1). A diferencia de estos, los aceites con altos contenidos de ácidos grasos saturados (hasta del 90%), como el aceite de palma, coco y grasas animales, presentan alta estabilidad a la oxidación y alto poder calorífico, pero malas propiedades de flujo en frio (6). Aunque algunos aceites como el obtenido de la microalga *Scenedesmus* así como algunos de origen vegetal como el obtenido de *P. duclcis*, *E. lathyris L. y* C. *abyssinica* han demostrado cumplir tanto como las propiedades de flujo en frío como la estabilidad oxidativa exigida para el combustible diésel, su producción no es suficiente para cumplir la demanda actual de biodiesel (44).

1.1.2.1 Propiedades de flujo en frio

Las propiedades de flujo en frío definen el comportamiento como fluido del biodiesel a bajas temperaturas dentro de los sistemas de combustión. Las propiedades estudiadas en combustibles como el diésel y el biodiesel son tres: Punto de nube, punto de fluidez y punto de obstrucción de filtro en frío. Aunque no tengan un mínimo requerimiento en las

normas técnicas internacionales, son de vital importancia para el uso de estos combustibles, en especial en países con estaciones.

El punto de nube (*Cloud Point-CP*) es la temperatura a la cual un aceite o sus derivados presentan el más pequeño cumulo de cristales observables (45), una apariencia turbia debido exclusivamente a la solidificación de algunos de sus componentes posterior al momento de la cristalización de los ésteres alquílicos de ácidos grasos de mayor punto de fusión (29; 36). El punto de nube se asocia con la posibilidad de tener obstrucciones en filtros e inyectores cuando se trabaja bajo dicha temperatura, ya que la presencia de sólidos generados por este proceso, o por la presencia de productos de degradación, genera depósitos en estas partes (29). Por otro lado, el punto de fluidez (*Pour Point-PP*) está definido como la mínima temperatura a la cual se observa movimiento en la muestra (46). Esta es siempre inferior al punto de nube y ocurre cuando los cristales crecen lo suficiente para evitar el movimiento del biodiesel (29). En estas condiciones el biodiesel pierde fluidez, se gelifica y pierde sus propiedades como fluido, debido a la solidificación y el aumento de la viscosidad (29). Finalmente, el punto de obstrucción de filtro en frío (*Cold filter plugging point – CFPP*) es la menor temperatura a la cual un volumen de combustible diésel pasa a través de un filtro de un tamaño de poro especifico (45 µm) en 60s (47), define la temperatura a la cual se van a obstruir ciertas partes del motor (4; 29; 48).Propiedades como la viscosidad cinemática y la densidad también dependen de la temperatura y afectan de manera significativa el rendimiento del biodiesel como combustible.

El factor dominante que define las propiedades de flujo en frio es el perfil de ácidos grasos de aceite a partir del cual se produce el biodiesel. A mayor contenido de ácidos grasos saturados, mayor son los valores de propiedades de flujo en frío y menor la viscosidad del producto y las mezclas de este con petrodiésel (49). Por otro lado, a mayor contenido de ácidos grasos insaturados, menor son los valores de propiedades de flujo en frío. El contenido de ácidos grasos saturados tiene un mayor efecto sobre dichas propiedades que el contenido de ácidos grasos insaturados (34). Esto se debe a que los ésteres alquílicos de ácidos grasos saturados presentan una estructura molecular lineal que se pueden organizar en cristales a mayores temperaturas que los ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados, los cuales presentan un plegamiento en los dobles enlaces que genera un impedimento en la organización de los cristales (50).

Como es posible observar en la Tabla 1-2, factores como la longitud de cadena del ácido graso, número y configuración de dobles enlaces, y el alcohol usado en la transesterificación, afectan el punto de cristalización de los ésteres que componen el biodiesel (véase:Tabla 1-3). Así, ésteres saturados con número de carbones impar tienen un punto de cristalización menor que aquellos con número de carbones pares con un carbón menos (38). Por otro lado, la presencia de dobles enlaces disminuye drásticamente este valor (3), en especial cuando presentan configuración cis (51). El efecto de la longitud de cadena en los ésteres insaturados es inverso al presentado en

los ésteres saturados, es decir, ésteres saturados con número de carbones par tienen un punto de cristalización menor que aquellos impares con un carbón menos (38). También se presenta una mayor viscosidad a mayor longitud de cadena (52). Otros factores como las ramificaciones (53) (véase capítulo 3) y la presencia de grupos polares en la cadena del ácido graso también tiene un efecto significativo sobre esta propiedad (38).

Tabla 1-3: Propiedades de algunos ésteres alquílicos de ácidos grasos (Tomado y adaptado de Moser, 2009 (5) y Knothe & Dunn, 2009 (38))

Éster alquílico de ácido graso	**p.f. (°C)**	**$\Delta_c H^\circ$(MJ/Kg)**	**v (mm^2/s)**	**I.S.O. (h)**	**CN**	**L (µm)**
C16:0 ME	28.5	39.45	4.38	>40	86	3.57
C16:0 EE	23.2	-	4.57	>40	93	-
C16:0 n-PE	20.8	-	-	-	-	-
C16:0 n-BE	16.1	-	-	-	-	-
C16:1 Δ9 c ME	-34.1	39.30	3.67	2.1	51	246
C16:1 Δ9 c EE	-36.7	-	-	-	-	-
C16:1 Δ9 c n-PE	-	-	-	-	-	-
C16:1 Δ9 c n-BE	-52.6	-	-	-	-	-
C18:0 ME	37.7	40.07	5.85	>40	101	322
C18:0 EE	32.9	-	5.92	>40	97	-
C18:0 n-PE	24.9	-	-	-	-	-
C18:0 n-BE	25.6	-	7.59	-	92	-
C18:1 Δ9 *c* ME	-20.2	40.09	4.51	2.5	59	290
C18:1 Δ9 *c* EE	-20.3	-	4.78	3.5	68	-
C18:1 Δ9 *c* n-PE	-30.5					
C18:1 Δ9 *c* n- BE	-34.8	-	5.69	-	62	303
C18:2 Δ9 *c* Δ12 *c* ME	-43.1	39.70	3.65	1.0	38	236
C18:2 Δ9 *c* Δ12 *c* EE	-56.7	-	4.25	1.1	40	-
C18:2 Δ9 *c* Δ12 *c* n-PE	-	-	-	-	-	-
C18:2 Δ9 *c* Δ12 *c* n- BE	-51.5	-	-	-	-	-
C18:3 Δ9 *c* Δ12 *c* Δ15 *c* ME	-52	39.34	3.14	0.2	23	183
C18:3 Δ9 *c* Δ12 *c* Δ15 *c* EE	-61.7	-	3.42	0.2	27	-
C18:3 Δ9 *c* Δ12 *c* Δ15 *c* n-PE	-57.63	-	-	-	-	-
C18:3 Δ9 *c* Δ12 *c* Δ15 *c* n-BE	-58.61	-	-	-	-	-

p.f. punto de fusión. I.S.*O.* índice de estabilidad a la oxidación de aceites. *v* viscosidad. *ΔcH°* entalpia estándar de combustión. *C.N.* número de cetano. *L.* Lubricidad ME metil éster EE etil éster n-PE n-propil éster n-BE n-butil éster

Aunque se puede inferir que con una mayor cantidad ácidos grasos insaturados se mejoran las propiedades de flujo en frío, el aumento en la proporción de estos, en

especial de ácidos grasos poli-insaturados, tendrá como efecto adverso el aumento de las reacciones de auto-oxidación, disminuyendo la estabilidad del biodiesel (48; 54; 43; 55). Otro factor que afecta estas propiedades del combustible es el alcohol usado para la transesterificación (55), siendo el más frecuente el metanol, principalmente por su gran disponibilidad y bajo costo, aunque hay regiones del mundo donde se hace con etanol, el cual le da puntos de nube y fluidez ligeramente superiores, sin afectar su viscosidad (5). El uso de alcoholes de mayor peso molecular (3 a 8 carbonos), ya sean lineales o ramificados, mejoran las propiedades de flujo en frio, aunque afectando otras propiedades como combustible (48; 56) (Ver Capitulo 4).

1.1.2.2 Estabilidad del biodiesel

La estabilidad del biodiesel, entendida como la resistencia a la degradación, depende fuertemente de la composición y características del mismo. Esta degradación afecta negativamente las propiedades del biodiesel y puede llevarse a cabo de diferentes maneras: auto-oxidación por los dobles enlaces, descomposición térmica, degradación por microorganismos, también puede deberse a malos o prolongados periodos de almacenamiento (37), absorción de agua, corrosión metálicas e impurezas, la presencia o ausencia de algunos aditivos y/o antioxidantes, así como la combinación de estos factores. La presencia de moléculas insaturadas promueve la auto-oxidación (37), en especial aquellas moléculas poli-insaturadas las cuales contienen metilenos alilícos entre dos dobles enlaces (ej. ácido linoleico) (5), debido a tienen una reactividad dos veces mayor a las mono-insaturadas (57) por la debilidad en la energía de enlace de los hidrógenos en los metilenos alilícos (58; 59). Este proceso puede llevar a la formación de ácidos, aldehídos, cetonas y sedimentos insolubles que afectan significativamente propiedades del biodiesel (35; 29) como el índice de peróxido, índice de yodo, viscosidad, entre otros (30). La presencia de metales de transición, especialmente cobre, en los sistemas de almacenamiento, puede catalizar la reacción de auto-oxidación (60).

Para determinar la estabilidad de este biocombustible se lleva a cabo la determinación de propiedades como el índice de estabilidad de aceite (EN 14112), Ensayo Rancimat (EN 14214) (60), análisis térmico diferencial (61), índice de acidez, índices de peróxido y yodo, que son proporcionales al estado y velocidad de oxidación (35). Para mejorar las propiedades del biodiesel que proviene de aceites con altos contenidos de poli-insaturados se ha propuesto la mezcla con otros aceites (54) y el uso de aditivos, que han resultado efectivos para mejorar la estabilidad del biodiesel, como el 3,5-di-butil-4-hidroxitolueno (BHT), hidroxiamisoles butilados (BHA), pirogalol (PY), galato de propilo , α-tocoferol, el tert-butilhidroxiquinona (TBHQ) (57), 2,5di-tert-butilhidroxiquinona (DTBHQ), Ethanox 4740, Ethanox 4760E, 2,2-metilen-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol)(MBMTBP), and N,N-di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA) (62), siendo el PY el

más efectivo para algunos biodiesel (30), mientras la TBHQ ha demostrado tener mayor capacidad antioxidante en biodiesel de palma (35) . También se ha propuesto mejoras sobre el proceso de refinamiento del aceite para eliminar compuestos que favorecen la oxidación y mejorar el almacenamiento del biodiesel mediante el control de la humedad, oxígeno y contacto con la luz, así como el uso de antioxidantes (30), para poder tenerlo en inventarios por periodos superiores a tres meses (35).

1.1.2.3 Otras propiedades del Biodiesel

Otras propiedades como la lubricidad, poder calorífico, densidad, número de cetano, corrosividad, emisiones, entre otros, también dependen de la composición del biodiesel y afectan de manera significativa el rendimiento del biodiesel como combustible.

El biodiesel tiene una lubricidad (habilidad para minimizar la fricción entre superficies en movimiento bajo carga (63)) 66% superior que la del diésel fósil (25) debido a su alto contenido de oxigeno (30)**,** por lo que incluso contenidos de biodiesel inferiores al 1% de biodiesel (30) permiten que diésel con mala lubricidad (normalmente los diéseles con ultra-bajo contenido de azufre) cumplan los estándares internacionales en esta materia (64). Normalmente los ésteres metílicos con mayor longitud de cadena y con mayor presencia de dobles enlaces, así como aquellos con presencia de grupos hidroxilos (ácido ricinoleico) muestran una mejor lubricidad (30). Por otro lado, el biodiesel es más corrosivo que el diésel fósil, especialmente sobre piezas de cobre y elastómeros (30; 65; 66), debido a que presenta una mayor conductividad eléctrica por la presencia de agua, ácidos grasos libres y algunos productos de oxidación que deben ser controlados para evitar el rápido deterioro de los motores (30). En cuanto a la emisión de gases, el biodiesel normalmente genera menos emisiones que el diésel fósil de hidrocarburos no quemados, material particulado, monóxido y dióxido de carbono, hidrocarburos aromáticos y poliaromáticos (31); aunque más emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx), especialmente aquellos con un alto contenido de ésteres insaturados y de menor longitud de la cadena hidrocarbonada (53).

Como se ha podido observar a lo largo de esta sección, el grado de insaturación tiene un efecto antagónico entre las propiedades de flujo en frio y la estabilidad del biodiesel. Así, el biodiesel producido con un aceite con alto contenido de ácidos grasos insaturados tendrá mejores propiedades de flujo en frio, una mayor densidad y lubricidad (37), pero peor estabilidad, mayor viscosidad, numero de cetano y poder de combustión menor en comparación al producido con un aceite con alto contenido de ácidos grasos saturados (43; 5). Aceites con alto contenido de ácidos grasos mono-insaturados tienen propiedades intermedias y adicionalmente ayudan a reducir las emisiones de NOx en comparación a otros con mayores contenidos (67; 68), por lo cual presentan una alta demanda en la producción de biodiesel.

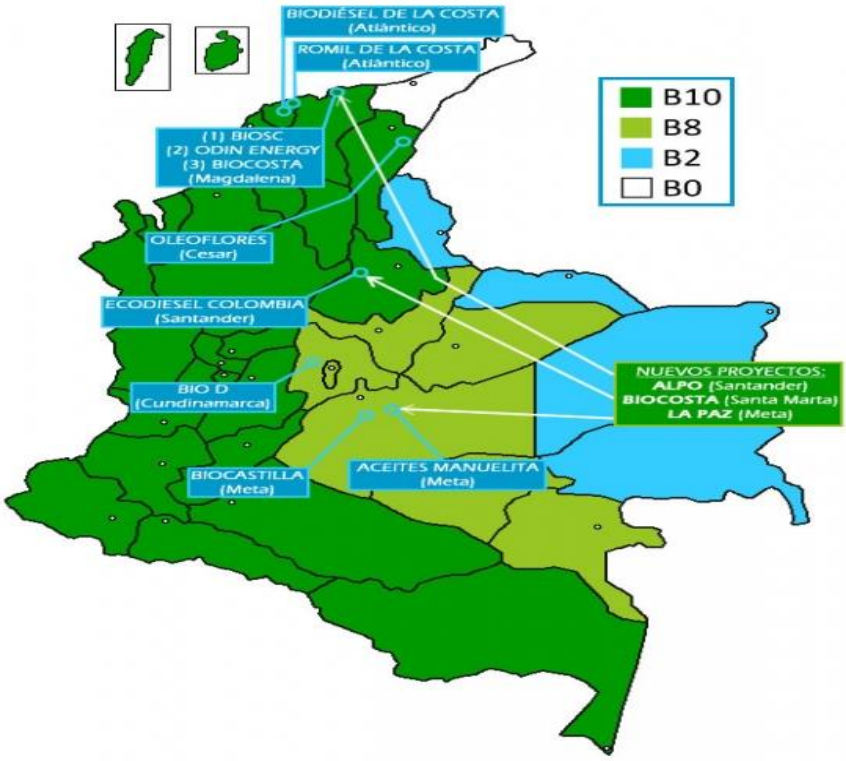
1.1.3 Generalidades del biodiesel en Colombia

En Colombia, donde las reservas de petróleo del país solo aseguran autosuficiencia hasta el 2018 con el ritmo de producción actual (un millón de barriles por día) (69; 70), la producción de biocombustibles (biodiesel y alcohol carburante), estimada para el 2014 en 0,655 MTOE (1), está en constante aumento debido a los estímulos gubernamentales (Ley 693 de 2001 y Ley 939 de 2004) que procuran la diversificación de la canasta energética colombiana para evitar la dependencia de importaciones de combustibles en el mediano y largo plazo, así como fortalecer las agroindustrias de palma de aceite y caña de azúcar (71).

Por otro lado, en la actualidad, la demanda interna de diésel va en constante aumento por el alto consumo del sector del transporte, a tal punto que la oferta nacional es insuficiente y ha ocasionado que se importe este combustible al país (70). En estas circunstancias, el biodiesel tiene una perspectiva positiva en el mercado doméstico. En Colombia el biodiesel se produce a partir de aceite de palma, por ser esta una materia prima con rendimientos por hectárea máximos (4.2 MTon/Ha·año) (72), con lo cual suple la demanda de esta industria. Para el 2014, la industria de la palma que se distribuye a lo largo de la geografía nacional, produjo 1’109.586 de toneladas de aceite (US$ 800/Ton), de las cuales se usaron alrededor del 50% para la producción de 518.092 toneladas de biodiesel en las diez plantas de producción de biodiesel que actualmente operan en el país. Debido a que la oferta doméstica de biodiesel es mucho menor que el consumo de diésel (5’618.445 Ton), no se ha cumplido la meta gubernamental de hacer mezclas con el 20% de biodiesel, por lo que actualmente se hacen mezclas de 2, 8 y 10 % en diferentes regiones del país, de acuerdo a lo que se observa en la Figura 1-5 (73; 74; 75; 76). El metanol con el que actualmente se produce este biocombustible, actualmente se importa, pero podría ser de producción nacional si se destinara una parte del gas natural para este fin (77).

Teniendo en cuenta que el biodiesel derivado del aceite de palma presenta malas propiedades de flujo en frío (Punto de fluidez: 12°C; Punto de Nube: 16°C), al aumentar las concentración de este biodiesel en el combustible diésel colombiano, se espera que dichas propiedades desmejoren, por lo que se hace imperativo mejorar las propiedades de flujo en frío del biodiesel de palma para que se pueda utilizar estas mezclas en la totalidad del territorio colombiano, en especial en aquellas regiones con temperaturas cercanas a los 0°C, donde mezclas con un contenido igual o superior al 20% de biodiesel de palma podrían no funcionar adecuadamente (34).

Figura 1-5: Distribución del porcentaje de mezcla de biodiesel en Colombia Fuente: Fedebiocombustibles (76).



1.2 Identificación del problema

Considerando el alto contenido de ácidos grasos saturados que contiene el biodiesel colombiano proveniente del aceite de palma (Figura 1-4), se podrían enumerar como ventajas de este: lubricidad inherente, bajas emisiones de azufre y nitrógeno, superior número de cetano, así como una alta estabilidad a la oxidación y un alto poder calorífico (aunque inferior al petrodiésel). Su principal desventaja es que presenta deficientes propiedades de flujo en frio, con un punto de fluidez de 12°C y un punto de nube de 16°C, lo cual no permitiría su uso a temperaturas bajas como combustible puro ni en mezclas con diésel las cuales presenten concentraciones superiores al 20% de este biodiesel, ya que generaría partículas, obstruiría los conductos (5; 9), disminuyendo la potencia (32) y generando una rápida degradación de los motores diésel convencionales (29).

1.3 Justificación

De acuerdo al decreto 2629 del 2007, en Colombia a partir del 2012 se deberían estar usando mezclas de diésel con el 20% de biodiesel con una consecuente disminución del consumo de petróleo del 19% y de emisiones de CO_2 de 16% (48). Además de eso se lograría un aumento significativo del índice de cetano y lubricidad para las mezclas (34). Con el aumento de la cantidad de biodiesel en estas mezclas también se presentará un aumento de la densidad, la viscosidad y una disminución del poder calorífico del combustible (34). El efecto negativo más importante que presenta este aumento es el aumento de la temperatura de punto de nube, con lo cual las mezclas B20 no se podrían trabajar a temperaturas inferiores a los 0°C (34). En estas circunstancias es imperativo mejorar las propiedades de flujo del biodiesel con el fin de poderlo utilizar en mayores concentraciones en los motores diésel sin tener que realizarles modificaciones a estos.

1.4 Solución propuesta

Considerando las alternativas descritas en el capítulo 2, se determinó que la alternativa que tendría un mayor efecto positivo sobre las propiedades de flujo en frio del biodiesel de palma es la hidroisomerización catalítica para obtener ácidos grasos ramificados de los principales componentes del aceite de palma (ácido palmítico, esteárico y oleico) usando como catalizador zeolitas tipo ferrieritas modificadas con platino, reacción la cual ha demostrado tener efecto tanto en los ácidos grasos saturados como en los insaturados (78). Posteriormente de estos ácidos grasos se obtendrán ésteres alquílicos de ácidos grasos ramificados al hacerlos reaccionar con alcoholes de alto peso molecular. El principal objetivo de esta reacción es obtener esteres alquílicos con cadenas ramificadas que disminuyan las interacciones tipo fuerzas de Van der Waal (79), disminuyendo la interacción intermolecular y con esto el ordenamiento en cristales, lo cual conllevaría a una disminución en el punto de solidificación.

Se evaluará el efecto sobre las propiedades de flujo en frio y las interacciones intermoleculares de los ésteres alquílicos de ácidos grasos en cuatro etapas: en la primera se propone desarrollar un catalizador bifuncional para llevar a cabo la reacción de hidroisomerización sobre los ácidos palmítico, esteárico y oleico para evaluar el efecto de la ramificación de la estructura del ácido graso; en la segunda, evaluar el efecto del alcohol usado (metanol, etanol, isopropanol e isobutanol) en la obtención de ésteres sobre ácidos grasos no modificados ; en la tercera, evaluar el efecto combinado de los primeros dos factores y la selección de la mejor combinación para finalmente evaluar su uso como aditivo directamente en una muestra de biodiesel de oleína de palma comercial en la cuarta etapa.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de la ramificación de los ésteres alquílicos de ácidos grasos modelo mediante la reacción de hidroisomerización y la esterificación con diferentes alcoholes sobre sus propiedades del flujo en frio.

1.5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar un catalizador bifuncional que permita obtener ácidos grasos isomerizados desde ácidos grasos saturados e insaturados.
- Determinar las propiedades de flujo en frío de los ésteres alquílicos de los ácidos palmítico, esteárico y oleico sin isomerizar con metanol, etanol, isopropanol e isobutanol.
- Evaluar el efecto de la ramificación de los ácidos palmítico, esteárico y oleico mediante hidroisomerización sobre las propiedades de flujo en frio de los ésteres alquílicos.
- Evaluar el efecto como aditivo de los ésteres alquílicos de ácidos grasos ramificados sobre las propiedades del biodiesel de oleína de palma.

2. Alternativas de Mejoramiento de las Propiedades de Flujo en Frio del Biodiesel-Revisión

Actualmente la solución aplicada al problema de las deficientes propiedades de flujo en frío del biodiesel son las mezclas diésel-biodiesel con contenidos menores al 20% de este ultimo las cuales trabajan perfectamente en motores diésel convencionales (32) (80), a temperaturas no inferiores a -20°C (15), aunque estos muestran una menor potencia y presentan algunos problemas de cristalización del biodiesel de la mezcla bajo 3°C (81). Las mezclas de diésel con biodiesel de palma, caso del combustible diésel en Colombia, no cumplen las especificaciones del marco europeo (UNE-EN 14214 (82)) aunque cumplen las del estándar ASTM D7467 hasta en una concentración de biodiesel del 30% (83). En los últimos años, se han desarrollado modelos que predicen las propiedades de estas mezclas encontrándose una correlación lineal positiva entre la concentración del biodiesel, la densidad y el número de cetano; una correlación exponencial positiva con la viscosidad y una correlación lineal negativa con el poder de combustión (34; 84; 85; 86).

Considerando el problema que presentan estas propiedades en un combustible que va a ser el remplazo del diésel en el mediano plazo, diferentes alternativas (87) como modificación genética de la palma de aceite (87), mezclas de biodiesel, transesterificación con alcoholes de alto peso molecular, fraccionamiento en frio, uso de aditivos y algunas reacciones en la estructura de los ésteres alquílicos de ácidos grasos (29; 48; 49) han sido propuestos y serán estudiadas a continuación.

2.1 Mezclas de Biodiesel proveniente de diferentes aceites.

Considerando que las propiedades de flujo en frío y la viscosidad dependen principalmente del perfil lipídico, una opción sencilla y que no implica una mayor inversión en equipos, es mezclar biodiesel proveniente de diferentes materias primas para mejorar estas propiedades, en especial en aceites con altos contenidos de ácidos grasos

saturados, mezclándolos con aceites con alta presencia de ácidos grasos mono-insaturados o de menor longitud de cadena alifática. Esta alternativa presenta como inconveniente que debido a que no se retiran los ácidos grasos saturados, las mezclas requieren de alto contenido de insaturados, para cumplir los requerimientos, lo cual les resta estabilidad, además de elevar el costo de la materia prima (54; 88). Una mezcla que contenga un contenido equivalente a 1.26 dobles enlaces por molécula y 17 átomos de carbono en sus cadenas alifáticas sería el valor óptimo a obtener (89), lo cual se obtiene con un contenido de 60 a 80% de ácidos grasos mono-insaturados y un 10-20% de saturados (53).

Dunn (90) concluyó que una mezcla de biodiesel de diferentes fuentes con un contenido superior al 20% de ésteres metílicos de ácidos grasos saturados tienen malas propiedades de flujo en frio, por lo cual se necesitan grandes cantidades de ácidos grasos insaturados, con las complicaciones que esto implica (91). En el caso del biodiesel de palma, mezclas con un contenido de máximo 20% de este con biodiesel de soya o colza pueden trabajar a temperaturas cercanas a 0°C (54; 92; 93). Así, la mejor mezcla de biodiesel de palma-soya y colza fue en una proporción de 20:60:20 con el cual se obtuvo un Punto de obstrucción de filtro en frío (CFPP (Cold Filtering Plugging Point) de – 6°C y un índice de estabilidad a la oxidación (I.S.O.) de 6.56h (93). En un trabajo desarrollado por Zuleta y colaboradores (94), en el cual se hacían mezclas de biodiesel proveniente de aceites con buen potencial agroindustrial en Colombia, se logró obtener una mezcla 75-25 de Biodiesel de ricino y Jartropha que presentaba buenas propiedades de flujo en frio y alta estabilidad, pero que presentaba una viscosidad por encima de la permitida por las especificaciones internacionales. Ellos demostraron que las mezclas que contenían palma en un contenido superior al 25%, no tenían buenas propiedades de flujo en frio. Otras mezclas de biodiesel de palma con biodiesel obtenido de la semilla de *Thlaspi arvense* y *Limnanthes alba*, lograron mejorar las propiedades de flujo en frio, con contenidos cercanos al 50% (95), y otras mezclas con aceite de semilla de caucho también lo han logrado, pero con un contenido de ácidos grasos insaturados sobre el 65% (96). En el trabajo de Kumar y Sharma (44), se llevó a cabo la clasificación del aceite de 32 microalgas y 43 aceites vegetales de acuerdo a sus propiedades de flujo en frio y estabilidad, y puede ser usado como una herramienta para planear mezclas que cumplan los estándares internacionales para el uso del diésel en motores de combustión interna.

2.2 Fraccionamiento por cristalización

Teniendo en cuenta que los ésteres alquílicos de ácidos grasos saturados son los principales responsables de las malas propiedades de flujo en frio, una alternativa de mejoramiento consiste en remover estos mediante un fraccionamiento con detergentes (97), o por proceso de filtrado en frio (winterización) (29). Usando el primer método sobre biodiesel de palma se logró llegar a un CFPP de -16°C usando poligliceril éster como surfactante al 0.02% (97). Usando el segundo método se logró obtener un producto con

un Punto de nube de -9°C, pero con pérdidas de material del 57.7% (98). En otros trabajos con grasas animales solo se logró disminuir tres grados Celsius dicho valor con pérdidas del 60% (99), así como disminuir el punto de nube (CP (Cloud Point)) y el punto de fluidez (PP (Pour Point)) en 5.5°C y 6.2°C respectivamente para biodiesel de aceite usado de cocina, solo con 12.6% de perdidas (100).

Teniendo en cuenta que estos procesos implican altas pérdidas de materias primas, alto consumo de energía y tiempo; especialmente cuando se aplican a aceites con altos contenidos de ácidos grasos saturados, así como el hecho de que el producto es fácilmente oxidable (101), estos procesos no son competitivos debido al aumento de los costos de materias primas en el proceso de producción de biodiesel (48) (53).

2.3 Transesterificación con alcoholes diferentes al metanol y etanol.

La obtención de ésteres alquílicos con alcoholes de 3 a 8 carbonos en la transesterificacion, en especial aquellos ramificados; ha demostrado disminuir en gran medida los valores de *CP*, *PP* y *CFPP*, así como mejorar la estabilidad térmica (102), aunque aumentan considerablemente la viscosidad y disminuyen la estabilidad a la oxidación (103; 5; 56)(véase Tabla 1-3). El uso de alcoholes lineales de mayor longitud también mejora la calidad de ignición, a diferencia de los ramificados que tienen un efecto inverso (48; 104). Los ésteres de alcoholes con fragmentos aromáticos no demostraron mejorar las propiedades del flujo en frio y si empeoraron la viscosidad (105).

Al usar alcoholes de alto peso molecular como el isopropanol para obtener los alquil ésteres producidos a partir de aceite de palma, se logró un descenso del CP y PP de 8 y 21°C respectivamente, pero con un incremento de la viscosidad (106). Por otro lado, con aquellos producidos de las diferentes fracciones del aceite de palma e isopropanol se logró disminuir 15°C el valor de CFPP del aceite original y la oleína (fracción winterizada de la que se remueve gran cantidad de ácido esteárico), mientras solo se disminuyó 9°C el de la estearina (fracción removida en la winterización) (105). En la

Tabla 2-1 se resume el efecto del uso de alcoholes de mayor peso molecular en comparación a los ésteres metílicos derivados de cada aceite, donde se observó disminuciones promedio del punto de nube y del punto de fluidez de 8°C. Aquellos producidos de aceites con altos contenidos de ácidos grasos saturados como el cebo y la manteca que reaccionaron con isopropanol e isobutanol presentaron una mayor disminución del CP (107). Los ésteres producidos de aceites usados de cocina y bio-butanol (1-butanol) (CP: -3°C, PP: -8°C y CFPP: -9 °C) cumplen las especificaciones

internacionales, así como presentan un buen número de cetano (108), siendo una buena alternativa para la producción de biodiesel.

Tabla 2-1: Propiedades de flujo en frio del biodiesel producido a partir de aceites con altos contenidos de ácidos grasos saturados con diferentes alcoholes.

Aceite	Alcohol	Punto de nube (°C)	Punto de fluidez (°C)	REF.
Palma	Metanol	16	12	(106)
	2-Butanol	7	-6	(106)
Sebo	Metanol	17	15	(80)
	Etanol	15	12	(80)
	2-Butanol	9	0	(80)
Grasa	Metanol	11	0	(80)
	Etanol	9	-3	(80)
	2-Butanol	3	-8	(80)

La principal desventaja de esta alternativa presenta se relaciona al aumento de costos que esto implicaría: primero, alcoholes diferentes al metanol generan costos adicionales al requerir mayor purificación y mayores tiempos de reacción de acuerdo a lo descrito en el capítulo 4. Segundo, el alto costo de estos alcoholes esta alternativa inviable, ya que uno de los principales problemas de biodiesel es su alto precio, representado principalmente en el costo de las materias primas (15).

2.4 Procesos de Conversión de la estructura del éster alquílico en el Biodiesel.

Los ácidos grasos o ésteres metílicos se pueden hacer reaccionar principalmente por el doble enlace, el carboxilo y mediante técnicas más drásticas sobre otros segmentos de las moléculas. Se pueden hacer reaccionar estas por el carboxilo, formando poliésteres con polioles o α-hidroxieteres. Esta alternativa no es muy usada debido a que los compuestos generados generan problemas de viscosidad.

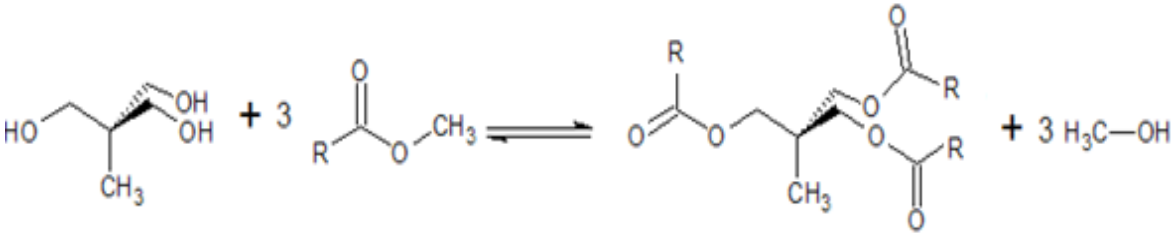
Por otro lado, sobre el doble enlace se pueden llevar a cabo adiciones electrofílicas que pueden hidrogenar (109), hidroxilar (110), oxidar, polimerizar (111) y romper (112; 113) los ácidos o ésteres para obtener moléculas con menor peso molecular. Los ésteres también se pueden isomerizar para mejorar las propiedades de flujo en frio, principalmente por dos medios: reacciones sobre dobles enlaces mediante epoxidaciones y reacciones con alcoholes (103) o carboxilos (114) sobre los epóxidos o mediante

isomerizaciones directas sobre cadenas hidrocarbonadas mediante catalizadores mesoporosos (115).

Estas alternativas serán estudiadas detalladamente puesto que son bastante promisorias, ya que, mediante los procesos correctos, además de mejorar las propiedades de flujo en frio, se podría aumentar la estabilidad a la oxidación y la calidad de las demás propiedades como combustible.

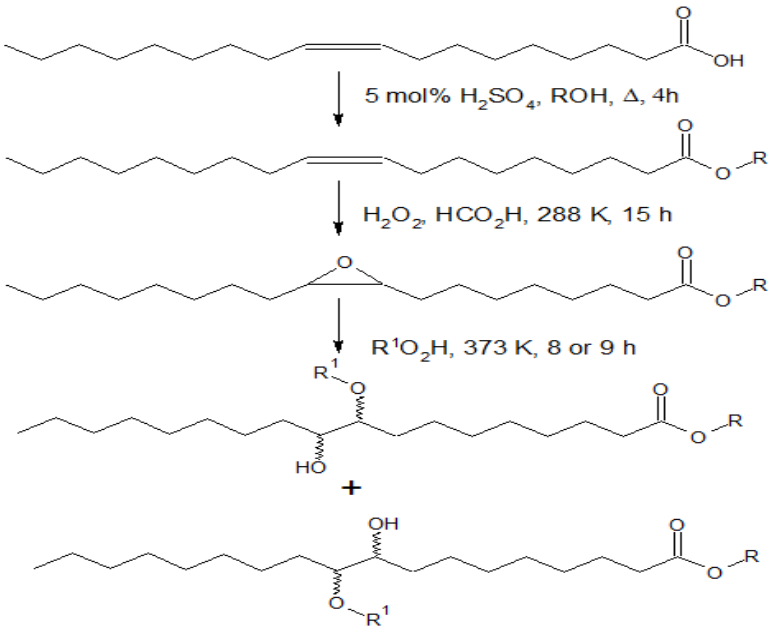
2.4.1 Formación de poliésteres

Figura 2-1: Síntesis de trimetilolpropano éster por reacción de transesterificación (116).



La formación de ésteres de trimetilolpropano por transesterificacion (Figura 2-1) ha sido estudiada, encontrándose que el derivado del aceite de palma presentaba un PP de -1°C y un PP de -32°C de aceite enriquecido en ácido oleico (eliminando el ácido palmítico), llegándose a obtener ésteres con un rendimiento superior al 90% (116). La formación de estos se lleva a cabo mediante una transesterificación básica homogénea a 120°C para el aceite de palma (116), con temperaturas cercanas a los 110°C para el aceite de canola (117) y 118°C para el aceite usado de cocina (118). También se han usado sales heteropoliácidas para llevar a cabo esta reacción (119). Actualmente los ésteres de trimetilolpropano y sus epóxidos (120) más que utilizarse como aditivos para el biodiesel, han sido desarrollados para ser usados como biolubricantes por sus excelentes propiedades tribológicas, cumpliendo las especificaciones de la norma ISO VG 46 (117; 118; 121). Otros ésteres de aceite de palma derivados del pentaeritrol (PP: -20) (122) y algunos otros derivados de ácido oleico y glicerina como el penta eritril monoetil éter, penta eritril monobutil éter y el penta eritril monofenil éter (PP:-19°C) también han demostrado tener buenas propiedades de flujo en frío (123), pero también han sido desarrollados como biolubricantes, mercado en el cual tienen un mayor valor agregado.

Figura 2-2: Síntesis de diésteres desde ácidos grasos. Fuente: Moser *et al,* 2007 (114).



Por otro lado, la formación de diésteres a partir de ácido oleico y algunos ácidos orgánicos (Figura 2-2) ha sido estudiada (114) observándose valores de punto de fusión de -42°C, aunque solo logrando una disminución en 11 °C el PP del biodiesel de soya al hacer la reacción directamente sobre el biodiesel.

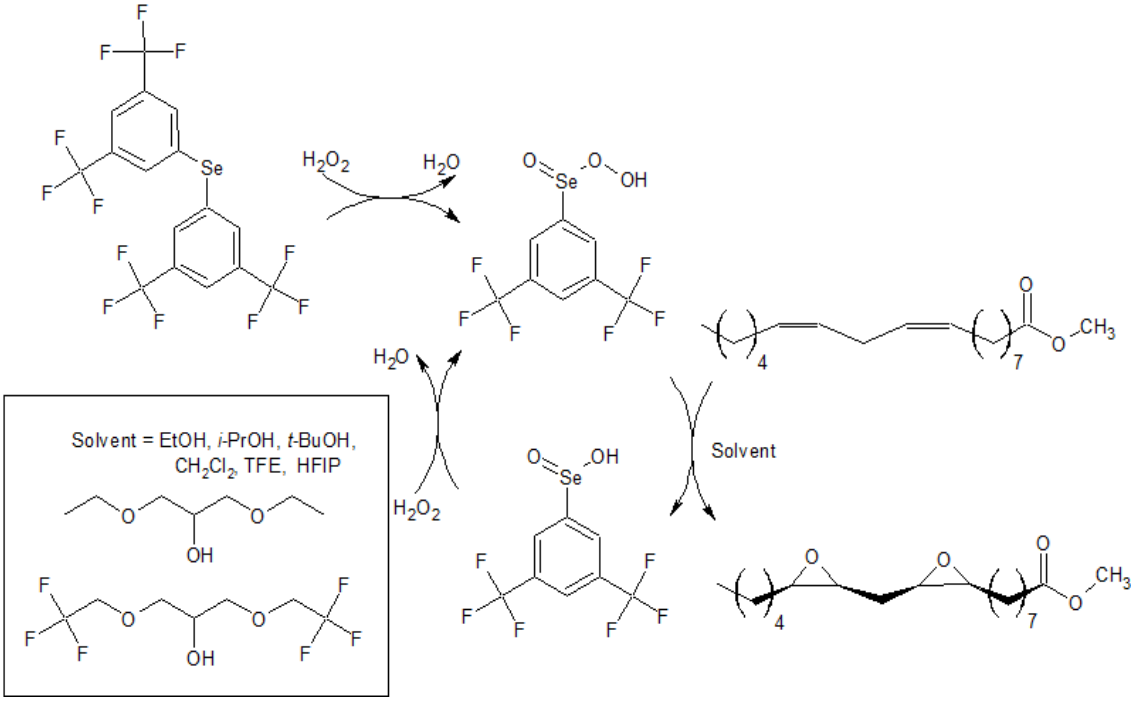
2.4.2 Ramificación de la cadena alifática

Como se había mencionado, la isomerización de la estructura se puede llevar a cabo mediante la reacción de apertura de epóxidos generados sobre los dobles enlaces con grupos alcóxidos y carboxilos mediante activación con ácidos seguida de un ataque nucleofílico que incorpora un alquilo ramificado a la estructura; o mediante la isomerización directa con catalizadores ácidos mesoporosos.

La primera alternativa de reacción de dobles enlaces epoxidados con grupos alcoxi y carboxílicos, genera la disminución del punto de nube y punto de fluidez sin afectar la calidad de ignición o la estabilidad del biodiesel, pero lleva al aumento de la viscosidad y la disminución del índice de cetano (29; 48). La producción de éteres y ésteres a partir de dobles enlaces se lleva a cabo por medio de una epoxidación seguida de una reacción con alcohol o ácidos. La epoxidación de aceites vegetales y ésteres derivados ha sido estudiada con el fin de generar lubricantes de alta estabilidad (124) y biodegradables, intermediaros de síntesis de polímeros, como plastificantes, entre otras (125) y en años recientes para mejorar las propiedades del biodiesel (126). Estos se producen principalmente mediante la oxidación de prileshajev en la cual se forman ácidos peroxi-carboxilicos mediante el uso de peróxido de hidrógeno y el uso de ácidos inorgánicos como catalizadores (125), con 95.84% de conversión de dobles enlaces (CDE) y

selectividad al epóxido (SE) de 69.04 % (126), siendo una reacción más selectiva en moléculas monoinsaturadas (110), en las que se logró una mayor selectividad al epóxido (126). El uso de co-solventes como benceno (CDE: 99.1%; SE: 99%) (127), acetonitrilo (CDE: 93% SE: 87 %) (128) o líquidos iónicos como el [C_3SO_3HMIM][HSO_4] (Rendimiento a epóxidos (RE): 84.4%) (129) permiten alcanzar buenas conversiones con altas selectividades en condiciones suaves. El uso de catalizadores heterogéneos ácidos como intercambiadores iónicos (CDE: 98.5%) (124), Ti/SiO_2 (RE: 100 %) (130), aceleran la reacción de epoxidación, conllevando a mayores rendimientos. Otros métodos de epoxidación incluyen técnicas fotoquímicas (130), el uso de ácido m-clorobenzoico (RE: >99%) (131), el uso de tert-butil hidroperóxido con catalizadores de MoO_x/Al_2O_3 (CDE: 81.2) (132), enzimático (Lipasa Candida antárctica B “CALB”; RE: 88%) (134) o el uso de arilselenidos en hexafluoroisopropanol (que ocurre como se observa en la Figura 2-3 (133)) (RE: 100%), los cuales han demostrado tener los mejores rendimientos. Los ésteres epoxidados presentan una alta estabilidad térmica y a la oxidación pero también una alta viscosidad y malas propiedades de flujo en frio, ya que disminuyen la presencia de insaturaciones (124). Para el caso del epoxidado de biodiesel producido de aceites usados de cocina de aceite de palma, el CP y PP fueron incrementados en 3°C y 1°C (126).

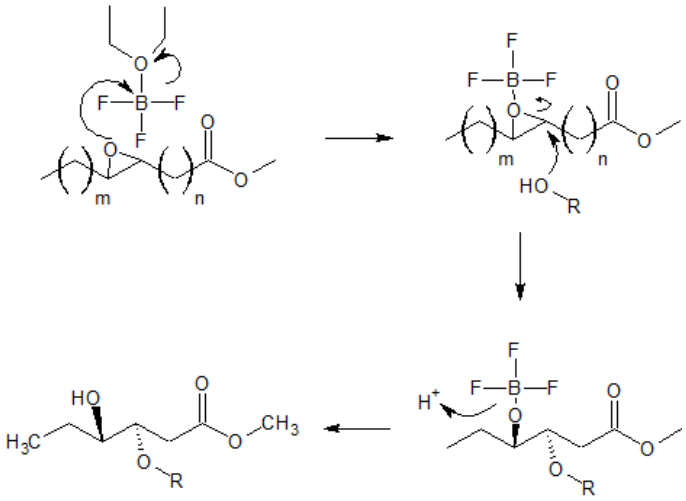
Figura 2-3: Mecanismo de epoxidación de ácidos grasos insaturados con peróxido de hidrógeno y ácido arilselénico como catalizador. Fuente: De torres *et al*, 2012 (133).



Para mejorar las propiedades de flujo en frio del biodiesel se llevan a cabo reacciones de apertura de estos epóxidos mediante activación por ácidos diluidos seguidas de un ataque nucleofílico (125). El ataque con carboxilos da lugar a diésteres que tienen buenas propiedades de flujo en frio y adicionalmente son estables a la oxidación como la mezcla de 9-octanoato-10-hidroxi-oleato de isopropilo y 10-octanoato-9-hidroxi-oleato de isopropilo (CP: -20, PP: -22°C) (114). Por otro lado, el ataque de alcóxidos a epóxidos en ácidos grasos o sus derivados para dar lugar a la formación de éteres se ha llevado a cabo con ácido sulfúrico como catalizador, aunque sin los mejores rendimientos, utilizando grandes excesos de alcohol (135; 136; 103; 137). El método desarrollado por De Torres y colaboradores, usando $Yb(TfO)_3 \cdot H_2O$ en cloroformo como catalizador logra obtener los éteres de 2 etil-hexanol, ciclohexanol y alcohol alílico con rendimientos de 73 al 90 % (131). Por otro lado el método desarrollado por Musthaq y colaboradores (138) en el que usan un complejo de BF_3 en dietil éter como catalizador (Véase Figura 2-4) logra obtener los éteres con altos rendimientos (84-93 %) a bajas temperaturas y cortos periodos de reacción.

Hay que considerar que al hacer esta mono-alcoxilación, las propiedades de flujo en frio se ven afectada de diversas maneras: por un lado, la ramificación tiene un efecto positivo en dichas propiedades al evitar la cristalización por impedimento estérico, mientras por el otro, la perdida de insaturaciones y las interacciones tipo puente de hidrógeno de los grupos hidroxilo tienen un efecto negativo sobre las mencionadas propiedades (138). Así, al comparar el efecto de la ramificación sobre el oleato de isopropilo (antes CP:-9 , PP: -12°C ; Después: CP: -21°C, PP: -22°C éter producido al hacer reaccionar el epóxido con alcohol butílico) (136) y el oleato de metilo (antes CP: 3°C , PP: -1°C ; Después: CP: -4°C , PP: -6°C éter producido de la misma manera) (138) es posible determinar que el aumento en el número de carbonos y la ramificación de dicha cadena disminuyen las temperaturas de CP y PP, siendo este primer factor, el de mayor preponderancia en dicha afectación (136). Esto también se observó en el caso de las eterificaciones llevadas a cabo en Metil ésteres de oleato industrial (138) y butil ésteres de aceite de canola (103). Al comparar los productos obtenidos en estas últimas reacciones es posible observar que la eterificación tiene un efecto más pronunciado en los ésteres metílicos que en los ésteres butílicos.

Figura 2-4: Mecanismo de apertura del epóxido en ésteres metílicos de ácidos grasos usando un complejo de BF_3- etil éter como catalizador (138).



La ramificación de la cadena hidrocarbonada de los ésteres metílicos mediante las reacciones de isomerización o la hidroisomerización (Esta alternativa se describe más detalladamente en el capítulo 3) se puede llevar a cabo mediante el uso de catalizadores mesoporosos ácidos, como las zeolitas y algunas arcillas modificadas (139). De acuerdo a lo estudiado para este tipo de reacciones, se necesita un alto valor de acidez en el catalizador, por lo que el uso de zeolitas con altos contenidos de alúmina (Si/Al: 13,5 – 20) conducen a catalizadores con altas actividades (3; 140).

En el trabajo de Knothe y Dunn (38) se observa que el punto de fusión de los ácidos grasos ramificados es menor a aquellos que no son ramificados, especialmente cuando el grupo metilo de la ramificación se localiza en la mitad de la cadena (141). La isomerización por este método disminuye en 11°C el punto de fusión del estereato de metilo (Cat.: Pt/Beta zeolita) (78).Por otro lado, un punto de fusión de -13°C de metil ésteres de ácido oleico isomerizado (Cat. : ferrierita) (143), -15.2°C en el punto de fusión de estos mismos ésteres con una conversión del 50% (Cat.: Beta zeolita) (144), el CP del palmitato de metilo se logró disminuir en 10°C al obtener un rendimiento de 42% tras 16 h (Cat.: Beta zeolita) (145). Se reportó una disminución de 7.5°C para una mezcla de ácidos oleico palmítico-oleico 45:55 isomerizados con respecto a la mezcla sin isomerizar usando beta zeolitas como catalizadores (146).

Ngo y colaboradores han desarrollado un método de isomerización usando zeolitas tipo ferrieritas como catalizadores y usando como aditivos que mejoran la selectividad como trifenilfosfina (147) o N,N, N',N'-tetrametil-1,8-naftalendiamina (148) que han mostrado rendimientos hacia los productos ramificados superiores al 80% (149), permitiendo la regeneración del catalizador más de 20 veces (150), con el cual se obtiene iso-oleato de metilo con un CP de -16°C y un PP de -34°C (151). Por otra parte, usando estos ésteres como aditivos se encontró que en concentraciones entre el 17 y el 39% mejoran

significativamente el CP y el PP del biodiesel de canola, palma y soya (152). Se ha reportado una disminución en 6°C de biodiesel de soya winterizado (Cat: SO_4^{-2}-ZrO_2/H-morderinita) (142).

En la Tabla 2-2 se observa el efecto de la isomerización/ hidroisomerización sobre diferentes aceites vegetales usados para la producción de biodiesel. Se observa que el proceso tiene un efecto positivo sobre aceites con alto contenido de ácidos grasos saturados. En general debido a los bajos rendimientos de la reacción de hidroisomerización, el proceso tiene un efecto negativo sobre las propiedades de flujo en frío de aceites con alto contenido de insaturados.

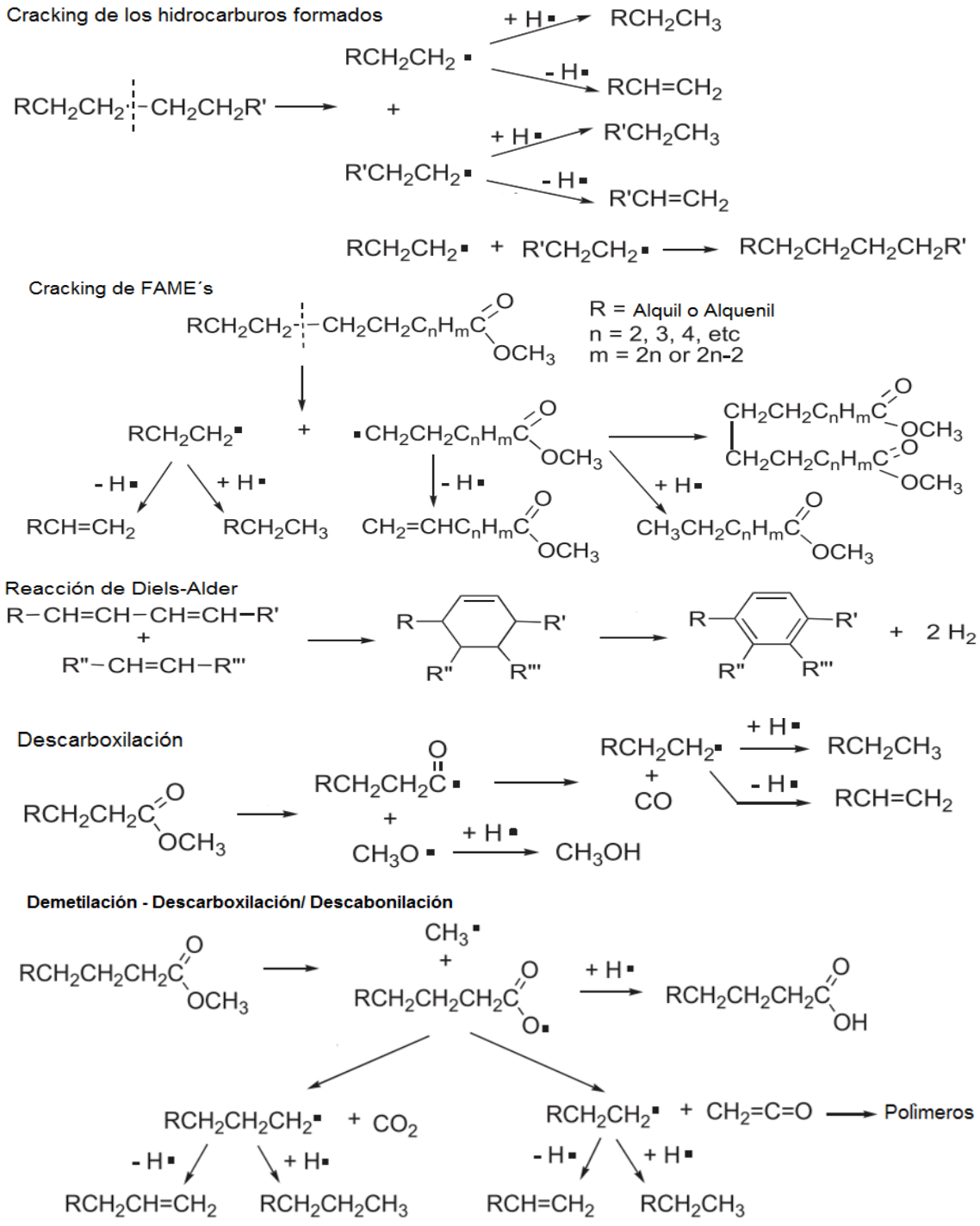
Tabla 2-2: Efecto de la isomerización/ hidroisomerización sobre los usando como catalizador beta zeolitas (Tomado de: Reaume y Ellis, 2013 (153))

Muestra de aceite		CP (°C)	PP (°C)	Viscosidad cinemática a 40 °C (mm^2/s)	Densidad a 15°C (kg/m^3)
Palma	Original	17.5	15	4.42	882
	Isomerizado	12.8	9	4.08	864
Coco	Original	14.2	9	4.58	850
	Isomerizado	-2.3	-3	3.57	824
Colza	Original	-1.0	-15	4.53	874
	Isomerizado	17.3	18	6.95	902
Maíz	Original	11.5	9	5.01	880
	Isomerizado	15.9	12	6.52	894
Soya	Original	4.6	0	4.62	882
	Isomerizado	15.5	9	6.68	886
Grasas animales	Original	16.9	15	5.84	892
	Isomerizado	28.1	24	6.99	905
Cebo	Original	13.1	0	5.02	873
	Isomerizado	21.1	18	6.04	865
Oliva	Original	7.8	-3	4.21	875
	Isomerizado	27.3	27	7.03	903

Finalmente, otras alternativas de isomerización como las reacciones de adición de radicales alquílicos, perfluoroalquilicos, adición inducida por ácidos de Lewis y aquellas catalizadas con metales de transición (139), aunque generan altos rendimientos y selectividades, debido a su alto costo, se han enfocado más al desarrollo de productos con mayor valor agregado. En años recientes, desarrollado catalizadores de óxidos de niobio y galio (8) que permiten llevar a cabo deshidrogenaciones e isomerizaciones simultáneamente, al igual que algunos desarrollados sobre zeolitas (154; 155) que permiten estos dos procesos además de la esterificación. También se han desarrollado bioprocesos, como el de Tao y colaboradores (156) que desarrollaron una ruta metabólica para obtener ésteres alquílicos ramificados a través de ingeniería metabólica de cepas de *E. coli* y *P. pastoris*.

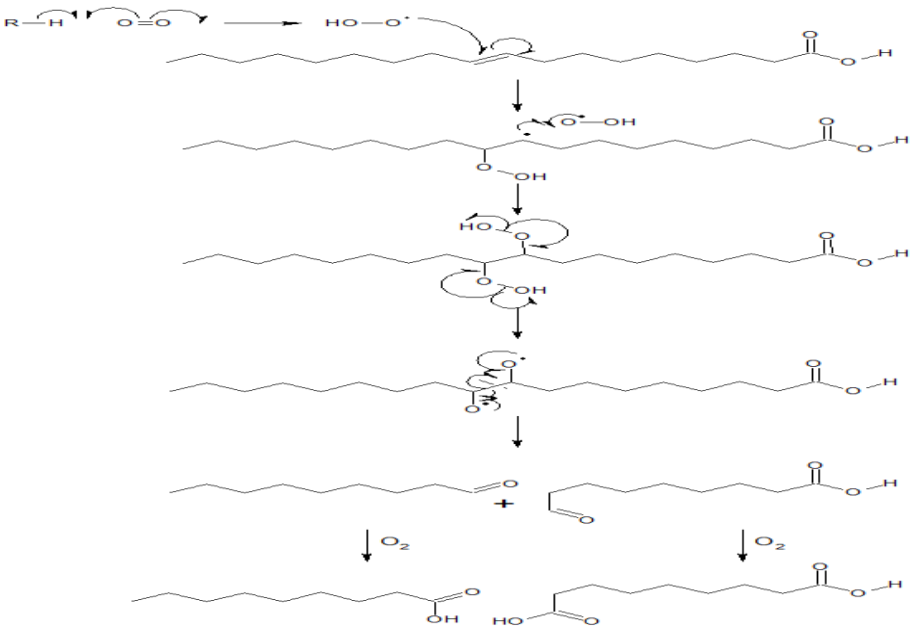
2.4.3 Rompimiento por tratamiento térmico y catalítico del aceite

Figura 2-5: Mecanismos por radicales del craqueo térmico de los ésteres metílicos de ácidos grasos (112).



En los últimos años, la alternativa de tratamiento por rompimiento de los metil ésteres ha logrado mejorar significativamente las propiedades de flujo mediante el craqueo térmico o catalítico y la oxidación hidrotérmica mediante las cuales se obtienen moléculas de menor peso molecular, las cuales presentan menor viscosidad, mejores propiedades de flujo en frio que los ésteres saturados y una mayor estabilidad que los insaturados (112; 157; 158). En un proceso de craqueo térmico directo las moléculas se fragmentan mediante un proceso de ruptura catalítica de acuerdo a lo que se observa en la Figura 2-5, obteniéndose derivados de los cuales se obtiene biodiesel con un CP inferior en 20°C y un PP inferior en 15°C (159). Se han llevado a cabo deshidrogenaciones y craqueo catalítico del biodiesel de palma sobre SiO_2/Fe_3O_4 proceso el cual logró disminuir en 12°C el CFFP (160). Por otro lado, los tratamientos de oxidación hidrotérmica mejoran las propiedades del Biodiesel ya que fragmenta las moléculas por los dobles enlaces formando compuestos altamente oxigenados (161), de acuerdo al mecanismo que se observa en la Figura 2-6, los cuales presentan baja densidad, viscosidad y optimas propiedades de flujo en frio y lubricidad (113), que al ser utilizados como aditivos mejoran las propiedades del biodiesel de colza, obteniéndose un CP de -5.9°C y un PP en -20.0°C usando estos compuestos en una concentración del 3% (113). Dado que los compuestos producidos por hidrotratamiento tienen valores óptimos de viscosidad y de otras propiedades como combustibles, permite que este producto pueda ser utilizado directamente en mezclas con diésel (162). En los procesos de craqueo y oxidación hidrotérmica, el hecho de que las reacciones de descarboxilación (termodinámicamente favorecida) y rompimiento de hidrocarburos lleguen hasta hidrocarburos altamente volátiles, hace que existan grandes pérdidas de materia prima como productos gaseosos (3), lo cual no hace competitivo este proceso.

Figura 2-6: Reacciones que transcurren durante la ruptura de los ácidos grasos en la oxidación hidrotérmica (113).



2.5 Aditivos para el mejoramiento de las propiedades de flujo en frío del biodiesel.

Los compuestos que más fácilmente se pueden utilizar como aditivos en el biodiesel son aquellos comercialmente disponibles, de bajo peso molecular y con un punto bajo de fusión. Los alcoholes y sus mezclas con el diésel, keroseno y el biodiesel junto con lubrizol® han sido estudiados para mejorar las propiedades de flujo en frio al ser usados como diluyente (163). Los alcoholes y éteres comerciales surgieron como una alternativa económica para usar como aditivos para el biodiesel, así, por ejemplo, el uso de éter etílico en una concentración del 5% disminuyó en 5°C el PP del biodiesel de palma, mientras el uso de etanol y el butanol redujo el PP en 3 y 4°C respectivamente (164). Las mezclas de biodiesel (79.8%) con keroseno (20%) y aditivos para diésel (0.2% Bio flow-875®) presentaron un PP 27°C por debajo del PP del biodiesel de soya (165). Con mezclas de biodiesel de palma con etanol al 20% se logró disminuir el CP y PP a valores de 7.3 y 4.1 °C respectivamente (166). Por otro lado, con el uso del etil acetoacetato se obtuvo una mezcla al 20 % con biodiesel de palma usado con un PP 4°C menor (167). Altas concentraciones de levulinato de etilo (4-oxopentanoato de etilo) ha mostrado mejorar las propiedades de flujo en frio de biodiesel con altas concentraciones de ésteres de ácidos grasos saturados como el de algodón o de grasa de pollo (168). La principal desventaja de este tipo de aditivos es que la adición de estos solventes disminuye en gran medida el punto de inflamabilidad del biodiesel, impidiendo su uso en motores diésel convencionales.

Por otro lado, los aditivos diseñados para el diésel pueden afectar las propiedades de flujo en frío de la mezcla, las características como combustibles y la estabilidad a la oxidación; pueden afectar el poder de combustión, la eficiencia de los motores, las emisiones generadas y la rentabilidad económica de los combustibles (164). Adicionalmente, los aditivos tienden a tener efectos cruzados entre sí, sean sinérgicos o anti-sinérgicos. Los aditivos estudiados para el mejoramiento de las propiedades de flujo en frío, han demostrado, adicionalmente, mejorar las propiedades de combustión y la eficiencia de los motores (169). Estos aditivos pueden ser de dos tipos: depresores del punto de fluidez o modificadores de la cristalización (wax crystalline modifiers) (48). Los primeros son normalmente co-polímeros de monómeros de bajo peso molecular o derivados metálicos (170) que actúan evitando el crecimiento de los cristales al eliminar la aglomeración de estos, evitando así que obstruyan los equipos (171). Los modificadores de la cristalización son normalmente aditivos poliméricos con fragmentos voluminosos que eliminan el orden de los cristales y evitan su formación (170).

Los aditivos metálicos, del primer tipo de aditivos, han demostrado mejorar significativamente las propiedades de flujo en frio del biodiesel. Aditivos derivados de magnesio lograron disminuir en 7°C el PP de Biodiesel de Pollo (172) y en -15°C el PP de los metil ésteres derivados del aceite de semilla de oliva (173). Algunos de ellos

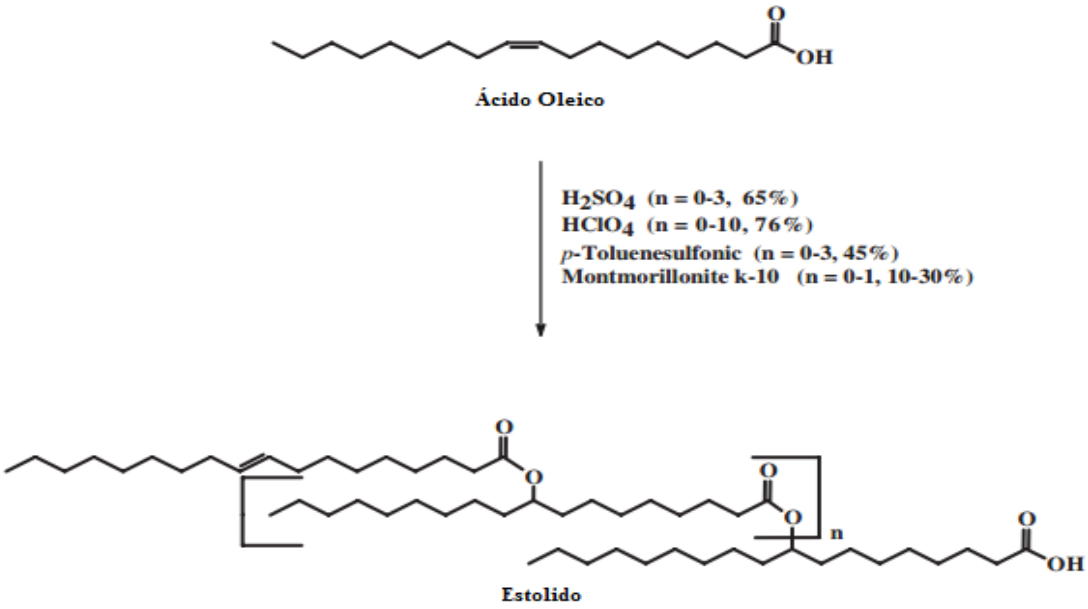
derivados de magnesio y níquel han demostrado ser útiles desde concentraciones del orden de 12 µM, disminuyendo el PP entre 3.5 y 5°C en grasas animales (174). Con aditivos de manganeso en una concentración de 12 µM se logró que una mezcla de grasa animal B60 (mezcla de 60% de Biodiesel y 40% de diésel) tuviera un PP de -23°C (175).

Algunos aditivos poliméricos han demostrado que incluso en concentraciones muy bajas presentan buenos resultados mejorando las propiedades de flujo en frío. Entre estos podemos encontrar copolímeros de polimetil acrilato, etileno- vinil acetato, poli-α-olefinas, olefina-éster, poli(lauril metacrilato), anhídrido octadeceno-1-maleico, poligliceril éster, DEP® and anhídrido polimaleico (176; 177; 178; 179; 180). El copolímero de olefina-éster, disminuyo en 8°C el PP del biodiesel de soya (177), el poli(lauril metacrilato) disminuyo el PP del biodiesel de canola en 30°C y el CFPP en 28°C (178), el poli metil acrilato disminuyo el PP y CFPP en 8 y 6°C respectivamente en el biodiesel de aceites usados de cocina con alto contenido de insaturados (176), y el co-polímero de octadecano-1-Anhidrido maleíco logro disminuir en 5°C el CFPP del biodiesel de aceites usados de cocina con alto contenido de ácidos grasos saturados (180). El etil levulinato (etil 4-oxopentanoato) ha demostrado ser un aditivo capaz de mejorar las propiedades de flujo en frio en 3-5°C de biodiesel con altas concentraciones de ácidos grasos saturados como lo son el de semilla de algodón y el de grasa de pollo, aunque solo en concentraciones muy altas (168). En trabajos realizados sobre biodiesel de palma se encontró que con las formulaciones adecuadas de aditivos (Poli Glicerol Éster, DEP®, Poli Acrilato (2:2:1) al 1%) se puede disminuir el *CFPP* hasta 9°C (179). Mezclas ternarias de acetoacetato de etilo, metacrilato de isoctilo y metacrilato de isodecilo lograron valores de 8 y 7°C en el PP y CFPP respectivamente en una mezcla de biodiesel de aceite usado de cocina B50 (181).

Por otro lado, algunos aditivos pueden ser derivados del mismo proceso de producción de biodiesel, como derivados del aceite, del biodiesel o del glicerol producido como subproducto de la reacción. Los derivados de los ácidos grasos y de los FAAE pueden ser producidos in situ o en un proceso separado a través de las reacciones descritas en la sección anterior (2.4) o por procesos de como la ozonización, polimerización, entre otras. El producto del proceso de ozonización demostró disminuir el CP del biodiesel de soya de 16 a -12 °C (171), mientras que disminuyo el PP de biodiesel de girasol y colza a -24 y -30°C respectivamente (171; 182). Usando ácidos grasos di-hidroxilados producidos de oleína de palma como aditivo de esta misma fracción del aceite se logró disminuir el CP y PP en 5.5 y 7.5°C respectivamente en dicho biodiesel, pero con un significativo aumento de la viscosidad (183). La síntesis de estólidos mediante la polimerización intermolecular entre los dobles enlaces y grupos carboxílicos (ver Figura 2-7) ha sido estudiada también para utilizar estos como aditivos, logrando disminuir el CP del biodiesel hasta 20°C pero también conllevando a un aumento en la viscosidad incluso en concentraciones muy bajas de este aditivo (184). Éteres producidos mediante el proceso de epoxidación y ataque nucleofílico, como el α-hidroxieter de oleato de isopropilo (m.p.: -24°C (135)) disminuyeron en 3°C el CP del biodiesel de soya cuando

fue usado como aditivo (185). Otros aditivos producidos de glicerol han sido desarrollados debido a las grandes cantidades de glicerina residuales del proceso de producción de biodiesel. Aditivos como el butil glicerol éter (12 % w/w en biodiesel de soya; PP: -15°C) (186), isobutil glicerol éter (12 % w/w en biodiesel de soya; PP: -7°C) (187), cetales (20 % w/w en biodiesel de soya; PP: -6°C) (188), and 2-butil glicerol éster (5 % w/w en biodiesel de palma; CP: 10 °C y PP: 8°C) (189); han demostrado mejorar las propiedades de flujo en frio del biodiesel pero han aumentado dramáticamente la viscosidad de este incluso en concentraciones muy bajas, por lo cual su uso debe ser estudiado detalladamente para cada tipo de biodiesel.

Figura 2-7: Síntesis de Estólidos desde ácido oleico (Fuente: Isbell, 2011 (190))



El uso de aditivos como alternativa para la disminución de las propiedades de flujo en frio del biodiesel presenta algunas ventajas como la versatilidad de su aplicación, baja inversión, entre otras, pero el aditivo a usar debe permitir que cada lote de producción de biodiesel cumpla todas las especificaciones, en especial la viscosidad del mismo, incluso en concentraciones bajas, por lo cual su uso debe ser bien estudiado antes de su implementación para cada tipo de biodiesel (48).

2.6 Conclusiones

El biodiesel producido de aceites con altos contenidos de ácidos grasos saturados, como el caso del biodiesel de palma, presenta una alta estabilidad a la oxidación y alto poder de combustión, pero malas propiedades de flujo en frio. Para el caso de un biodiesel de

estas características la alternativa que se considera más adecuada para mejorar sus propiedades es la creación de grupos que generen impedimento estérico dentro de su estructura molecular, principalmente mediante dos vías: esterificación con alcoholes de mayor peso molecular y ramificación de las estructuras de los ácidos graso mediante el uso de catalizadores ácidos mesoporosos. Para su implementación se debe evaluar la reacción, evaluar el efecto de cada una de las modificaciones sobre sus propiedades y por ultimo evaluar el efecto de estas moléculas como aditivos directamente sobre el biodiesel de palma, para lo cual se propuso el trabajo desarrollado en los siguientes capítulos.

3. Reacción de Hidroisomerización en ácidos grasos.

3.1 Antecedentes

Considerando las diferentes soluciones anteriormente descritas en el capítulo 2, se determinó que la alternativa que tendría un mayor efecto positivo sobre las propiedades de flujo en frio del biodiesel de palma sin afectar significativamente otras propiedades del mismo sería la hidroisomerización catalítica para obtener ácidos grasos ramificados usando como catalizador zeolitas impregnadas con platino, reacción la cual ha demostrado tener efecto tanto en los ácidos grasos saturados como en los insaturados (78). El principal objetivo de esta reacción es obtener cadenas ramificadas que disminuyan las interacciones tipo fuerzas de Van der Waal (79), disminuyendo la interacción intermolecular y evitando con esto el ordenamiento en cristales, lo cual conlleva a una disminución en el punto de cristalización. La reacción de hidroisomerización de ácidos grasos consta a su vez de dos reacciones, en la primera se lleva a cabo una deshidrogenación catalítica del ácido graso saturado, seguida de una reacción de isomerización, como se observa en la Figura 3-1. Los productos de este proceso pueden incluir a parte de los ácidos grasos ramificados, ácidos grasos lineales saturados, ácidos grasos hidroxilados, productos de dimerización así como gamma y delta lactonas (139).

Figura 3-1: Productos de la isomerización catalítica de ácidos grasos insaturados (190).

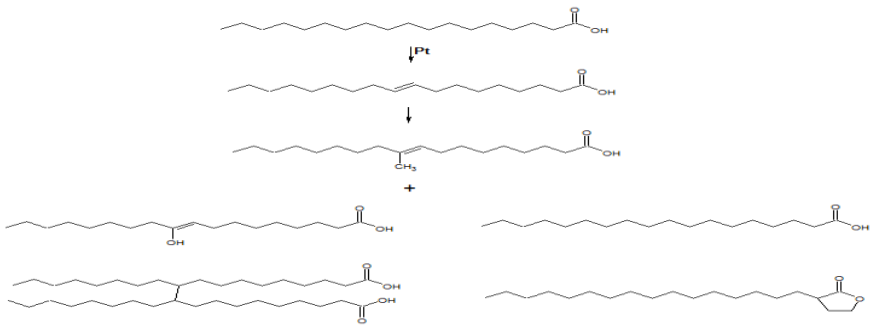
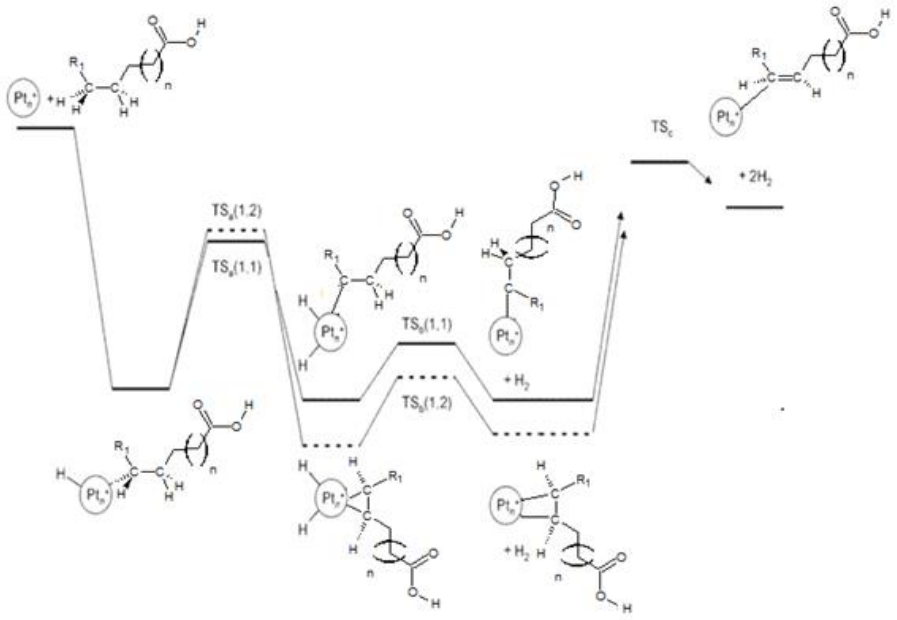


Figura 3-2: Diagrama de energía del proceso de deshidrogenación catalítica sobre Pt. Eliminación de hidrógeno 1,1 (—) y 1,2 (- -) (191).



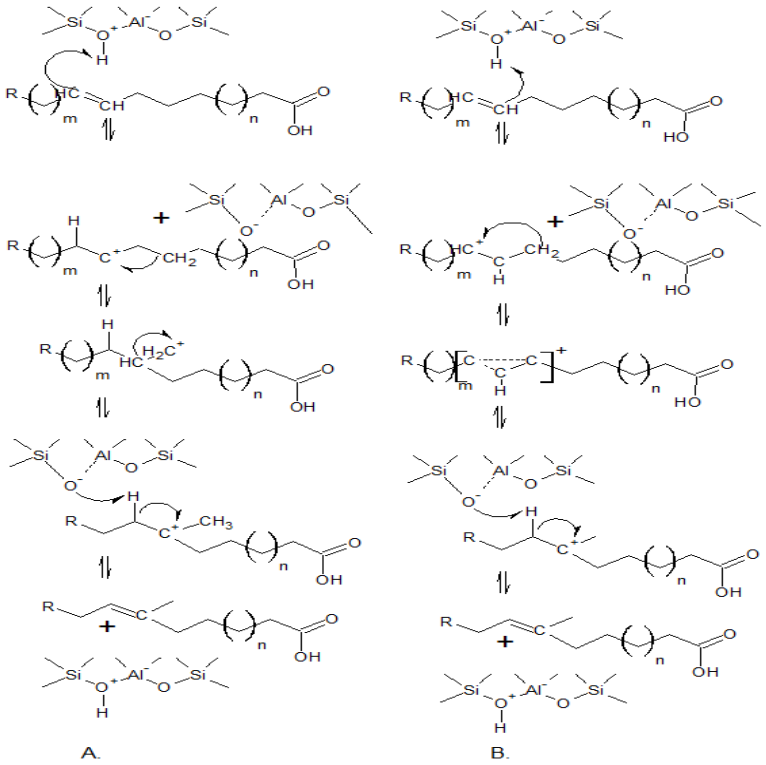
La primera reacción en el proceso de hidroisomerización en ocurrir es la deshidrogenación del ácido graso sobre el platino la cual puede ocurrir mediante una adición oxidativa 1,1 o 1,2, llevando a la formación de la insaturación de acuerdo al proceso que se observa en la Figura 3-2. Posteriormente, sobre la molécula con un doble enlace ocurre la isomerización de la estructura, principalmente dada por la migración de grupos metilos y etilos, sobre los sitios ácidos de los catalizadores.

La isomerización catalítica puede ocurrir sobre zeolitas con acidez tipo Brönsted mediante dos mecanismos diferentes aun en discusión: migración 1,2 de grupo alquilo como se describe en la Figura 3-3-A en donde el carbocatión es directamente atacado dando lugar al isómero directamente, o el mecanismo donde se da la formación de un carbocatión ciclopropónio que permite la migración de manera concertada (78), descrito en la Figura 3-3-B. De acuerdo al mecanismo propuesto de carbocatión, el más aceptado para el proceso de isomerización, este catión tendría la capacidad de moverse a lo largo de la estructura alifática, isomerizando en varias posiciones (78). Cuando el carbocatión se encuentre cerca al grupo carboxilo, la formación de lactonas puede llegar a darse (155).

Durante este proceso la transferencia de masa hacia y entre el catalizador va a ser un factor determinante, por lo cual los catalizadores heterogéneos desarrollados para este proceso se caracterizan por tener pequeños tamaños de pellet y de altas porosidades (78), como es el caso de las zeolitas, que han demostrado ser útiles en la isomerización

de ácidos grasos (192). Las zeolitas son estructuras rígidas de silica/alúmina (SiO_2/Al_2O_3) que poseen carga negativa en la estructura, normalmente neutralizada por cationes como H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, NH_4^+, entre otros y que dependiendo de la relación SiO_2/ Al_2O_3 tienen una acidez específica (193), los cuales adicionalmente se pueden diseñar con un tamaño y volumen de poro especifico y con una alta área superficial (78), en el cual inclusive se puede llevar a cabo la reacción de esterificación simultáneamente (194).

Figura 3-3: Mecanismos de isomerización catalítica ácida. A. Migración de grupo Alquílico. B. Formación del carbocatión isopropilo (78).



Entre los factores más relevantes de las zeolitas para su uso en este tipo de reacciones se encuentra la distribución de porosidad (3), ya que la zeolita que se utilice para la isomerización debe tener estructura de poros lineales con un tamaño lo suficientemente pequeño para que desfavorezca la oligomerización de los ácidos grasos insaturados, pero lo suficientemente grandes para que permitan la difusión de las moléculas (195). De acuerdo a Zhang y colaboradores (140), los mesoporos juegan un papel clave en la selectividad de las zeolitas en esta reacción, ya que, aunque tienen una menor actividad (141) que los microporos, tienen una mayor selectividad al evitar la formación de subproductos y adicionalmente, presentan un menor grado de desactivación (196).

Tabla 3-1: Propiedades de zeolitas usadas para la isomerización de ácidos grasos.

Zeolita	Tamaño de poro (Å)	Área superficial (m^2/g)	Rendimientos máximos alcanzados con ácidos grasos y/o Ésteres (%)	Referencia
Ferrieritas	3.8 – 5.4	510	>80	(143)
Beta	5.5 – 7.6	680	60	(155)
Mordendita	6.5 – 7.0	500	70	(78)
A	3	480	-	(78)
Y	7.4	750	-	(78)
ZSM	5.1 – 5.6	425	>50	(78)

En la Tabla 3-1, podemos observar las diferentes zeolitas usadas en la isomerización de ácidos grasos. De acuerdo a lo observado en la tabla y en la sección 2.4.2, las ferrieritas han demostrado tener un alto rendimiento en la reacción de isomerización hacía los ácidos grasos ramificados, obteniéndose rendimientos del 83 % (143), usando como aditivos agua (190) trifenilfosfina (149) o N, N, N', N'-tetramethyl-1,8-naphtalenediamine (197). Adicionalmente, que con la correcta regeneración, esta zeolita puede ser reutilizada al menos 20 veces (150). Usando este catalizador, se obtiene iso-oleato de metilo desde oleato de metilo con un CP de -16ºC y un PP de -34ºC (151). Tras una evaluación del proceso se encontró que se podría tener una producción anual de 4.5 x 10^6 kg a un costo de producción de USD 2.53 por kilogramo (198), haciéndolo competitivo industrialmente. La principal desventaja de este tipo de catalizador es que solo ha sido desarrollado solo para su uso sobre ácidos grasos insaturados.

Por otro lado, las beta-zeolitas dopadas han demostrado tener los mejores rendimientos para la reacción de hidroisomerización. Aunque en el trabajo de optimización desarrollado por Reaume y Ellis (usando beta zeolitas calcinadas a 500°C con un tamaño de poro de 5.5 X 5.5 Å y 7.6 X 6.4 Å con una relación SiO_2/ Al_2O_3 de 360 y un área superficial de 620 m^2/g), reporto que la mayor conversión de ácido (50%) correspondió a un experimento a 300°C y 1.5 MPa, mientras que la mayor disminución del CP (-15.2°C) se obtuvo en un experimento a 200°C y 3 MPa con una conversión de 36% (144), siendo valores relativamente bajos con respecto a los que reporta Ngo y colaboradores. Sin embargo, Reume y colaboradores desarrollaron un catalizador basado en beta zeolita (CP814E) con una relación SiO_2/ Al_2O_3 de 25 y un área superficial de 680 m^2/g, calcinada a 500°C por 3h e intercambio de NH_4^+ a H^+ e impregnado con Pt al 0.5%; con la cual se puede llevar a cabo la reacción de hidroisomerización y esterificación sobre ácidos grasos saturados. Se obtuvo un rendimiento de palmitato de metilo isomerizado de 42% tras 16 h a 285°C y 4.0 MPa en atmósfera de hidrógeno (145), logrando una reducción de 10°C en el CP del palmitato de metilo, llevando a cabo así las reacciones de hidroisomerización y esterificación simultáneamente. El uso de aditivos se hace necesario al isomerizar catalíticamente los ácidos grasos, debido a que se observa que el grupo carboxilo envenena las zeolitas (155), debido a lo cual se han observado

rendimientos bajos (6% w/w) en la hidroisomerización de ácido esteárico usando como catalizador zeolitas dopadas con platino (199).

Teniendo esto en consideración y con el fin de desarrollar un catalizador aplicable a escala industrial, el cual presentará altas selectividades hacia ácidos grasos ramificados en la reacción de hidroisomerización, en este capítulo se presenta la síntesis de una serie de materiales catalíticos parcialmente meso-estructurados impregnados con platino sobre zeolita tipo ferrierita HSZ 720 KOA, de los cuales se seleccionó el que presentaba mejores propiedades, el cual se utilizó como catalizador para llevar a cabo la reacción de hidroisomerización de los ácidos palmítico, esteárico y oleico.

3.2 Materiales y métodos.

3.2.1 Síntesis del catalizador

La síntesis del catalizador se realizó sobre la zeolita ferrierita HSZ 720 KOA adquirida en TOSOH ® con una relación SiO_2/Al_2O_3 de 17.4, un área superficial BET de 170 m^2/g, y un tamaño de partícula promedio de 20 µm. La activación de la zeolita se llevó a cabo mediante dos métodos: Activación acida con ácido clorhídrico 1 M e intercambio iónico con NH_4Cl 1.29 M con cantidades, ciclos, método de activación diferentes de acuerdo a lo descrito en la Tabla 3-2. Posteriormente a cada muestra se le realizaron tres lavados con 50 mL de agua desionizada. Cada muestra se dejó secar a temperatura ambiente por 72 horas y se molió en mortero de ágata. Dichas muestras se caracterizaron por espectroscopia de Infrarrojo medio (FTIR), así como difracción de rayos X (XRD), Fluorescencia de rayos X (XRF) de acuerdo a lo descrito en la siguiente sección (3.2.2).

Tabla 3-2: Métodos de activación de la zeolita tipo ferrierita.

Experimento de activación	Método de activación	Cantidad de agente activante (mL/g Zeolita)
1	HCL 1 M a 50ºC x 24 h	2
2		2.5
3		3.3
4		5
5		10
6	NH_4Cl 1.3 M a 70ºC x 24 h	25
7		11
8	Doble tratamiento con NH_4Cl 1.3 M a 70ºC x 24 h	25 (x2)

Sobre las muestras que presentaron mejores propiedades de acuerdo a los diferentes análisis se agregaron diferentes cantidades de una solución de cloruro de tetraaminplatino (II) 5 mg/mL de acuerdo a lo resumido en la Tabla 3-3. Las muestras impregnadas fueron caracterizadas mediante IR, XRD y Reducción a temperatura programada (TPR) (ver sección 3.2.2). De acuerdo a la información recolectada a través del TPR, se realizó la reducción de las muestras de acuerdo a la siguiente metodología: Se pesaron 0.500 g de zeolita impregnada molida, se pusieron en un porta muestras dentro del horno tubular Linderberg blue M® bajo un flujo de hidrógeno 99.5 % de 375 mL/min. Manteniendo el flujo constante se calentó de 20ºC a la temperatura seleccionada con una rampa de 10ºC/min, se mantuvo a 350ºC o 550ºC por 3h o 6h y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Las muestras de material catalítico, así como la zeolita inicial reducida se caracterizaron por IR, XRD, XRF, Microscopía Electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X con energía dispersa (SEM-EDX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), sortometría de nitrógeno y desorción de temperatura programada de amoniaco (TPD-NH_3) (3.2.2).

Tabla 3-3: Método de impregnación y reducción de la zeolita ferrierita activada

Experimento de impregnación	Experimento de activación	Volumen solución $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (mL/ g zeolita)	Cantidad de platino (mg Pt / g zeolita)	Temperatura de Reducción (ºC)	Tiempo de Reducción (h)
1	1	2	5.64	350	3
2		4	11.28	350	3
3		8	22.56	350	3
4	2	1.5	4.23	350	3
5		1.5	4.23	550	3
6		3	8.46	350	3
7	3	1.5	4.23	350	3
8		3	8.46	350	3
9		3	8.46	350	6
10	4	4	11.28	350	3
11		0	0	350	3
12	6	2	5.64	350	3
13		2	5.64	550	3
14	7	3	8.46	350	3
15	8	2	5.64	550	3

Tomando en cuenta los resultados de los análisis de las diferentes muestras de polvos catalíticos se realizó la síntesis de 25 g del polvo catalítico que presentaba mejores propiedades (Acidez alta, mesoporosidad alta) de acuerdo a la siguiente metodología: Se trataron 25 g de ferrierita HSZ 720 KOA con dos tratamientos con 275 mL de NH_4NO_3 1.3M a 70°C por 24 h seguido de lavados con agua desionizada y secados consecutivos. Posteriormente este sólido fue lavado y secado a temperatura ambiente por 72 h. A

continuación se realizó un tratamiento con 82.5 mL de ácido clorhídrico 1 M, a 50ºC por 24 h. Posteriormente este sólido fue lavado y secado a temperatura ambiente por 72 h. Al sólido seco y activado se le agregaron 75 mL de una solución de cloruro de tetraaminplatino (II) 5 mg/mL y se dejó secar a 60ºC por 24 h. Posteriormente esta muestra fue reducida a 550ºC por 3 h bajo un flujo de hidrógeno de 375 mL/min. Las diferentes etapas del proceso de síntesis, así como el producto final, fueron analizados mediante IR, XRD y XRF de acuerdo a lo descrito en la sección (3.2.2). Adicionalmente, el polvo catalítico fue caracterizado mediante SEM-EDX, y sortometría de nitrógeno.

3.2.2 Caracterización del catalizador.

El análisis semi-cuantitativo de fluorescencia de rayos X (XRF) fue llevado a cabo secando las muestras a 105°C por 24 h e impregnándolas en la cera Hoechst wax C micropowder ® en tabletas prensadas de 36 mm de diámetro y analizándolas en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X MagixPro – 2440 Philips equipado con tubo de rodio con una máxima potencia de 4KW. El análisis de difracción de rayos X (XRD) fue llevado a cabo en un difractometro X'per PRO MPD equipado con lámpara de radiación Cu-Kα. El análisis Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) fue llevado a cabo en pastilla de KBr en un espectrómetro FT-IR Nicolet iS 10. El análisis de composición en superficie fue realizado a través de microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) en un microscopio electrónico Tescan Vega 3 SB operado con filamento de tungsteno. El análisis morfológico mediante microscopia de transmisión (TEM) fue realizado en un microscopio de transmisión FEI TECNAI 20 Twin - 200Kv. La sortometría de nitrógeno fue llevada a cabo con previa desorción de las especies a 300°C en un sortometro ASAP 2020 de Micromeritics. La reducción a temperatura programada (TPR) y la desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH_3) fueron realizadas en un sistema automático de caracterización de catalizadores Autochem 2920 de micrometrics.

3.2.3 Evaluación de la reacción de hidroisomerización.

La reacción de Hidroisomerización se llevó a cabo de la siguiente manera: se pusieron 25 g de cada ácido graso 0.9 g de agua destilada junto con 1.25 g de catalizador previamente activado y 93.8 mg de trifenilfosfina en un reactor de alta presión Parr. Se realizó una purga con nitrógeno por 15 minutos y se selló. El reactor se presurizo con una mezcla de hidrógeno-nitrógeno hasta 0.83 MPa (120 psi). Se calentó hasta una temperatura de 275 °C con dicha atmósfera, con lo cual se logró llegar a presiones cercanas a 1,72 MPa (250 psi). La reacción se llevó a cabo por 6 horas, para posteriormente dejar llegar a temperatura ambiente y liberar la presión. La mezcla de reacción fue filtrada y almacenada para su caracterización mediante Resonancia Magnética Nuclear ^{1}H, DOSY (Diffusion-ordered spectroscopy), ^{13}C, DEPT 45 y DEPT

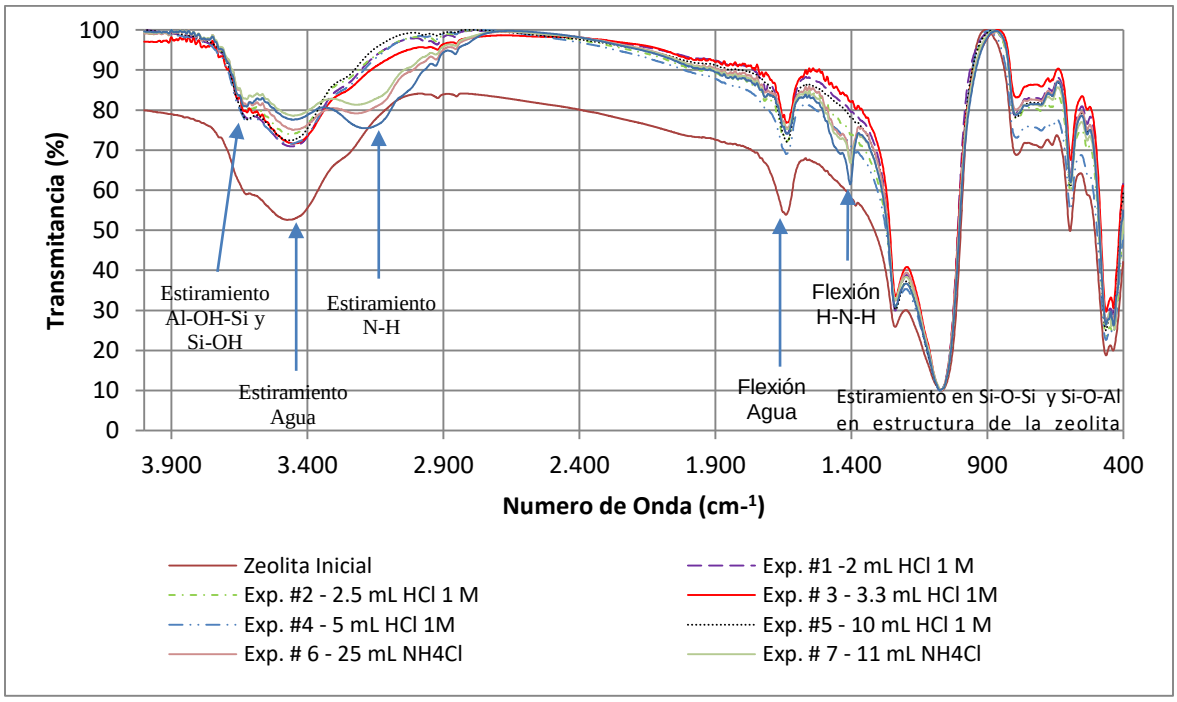
135. Adicionalmente sobre estos productos se realizaron las pruebas de Índice de Acidez e Índice de Yodo.

3.3 Resultados y Discusión.

3.3.1 Síntesis y Caracterización del catalizador

La síntesis y evaluación de las características del catalizador se llevó a cabo en tres etapas: activación, impregnación y reducción, tal como se describe en la sección 3.2.1. A través de este estudio se determinó que alternativa presentaba mejores propiedades para llevar a cabo la reacción de hidroisomerización.

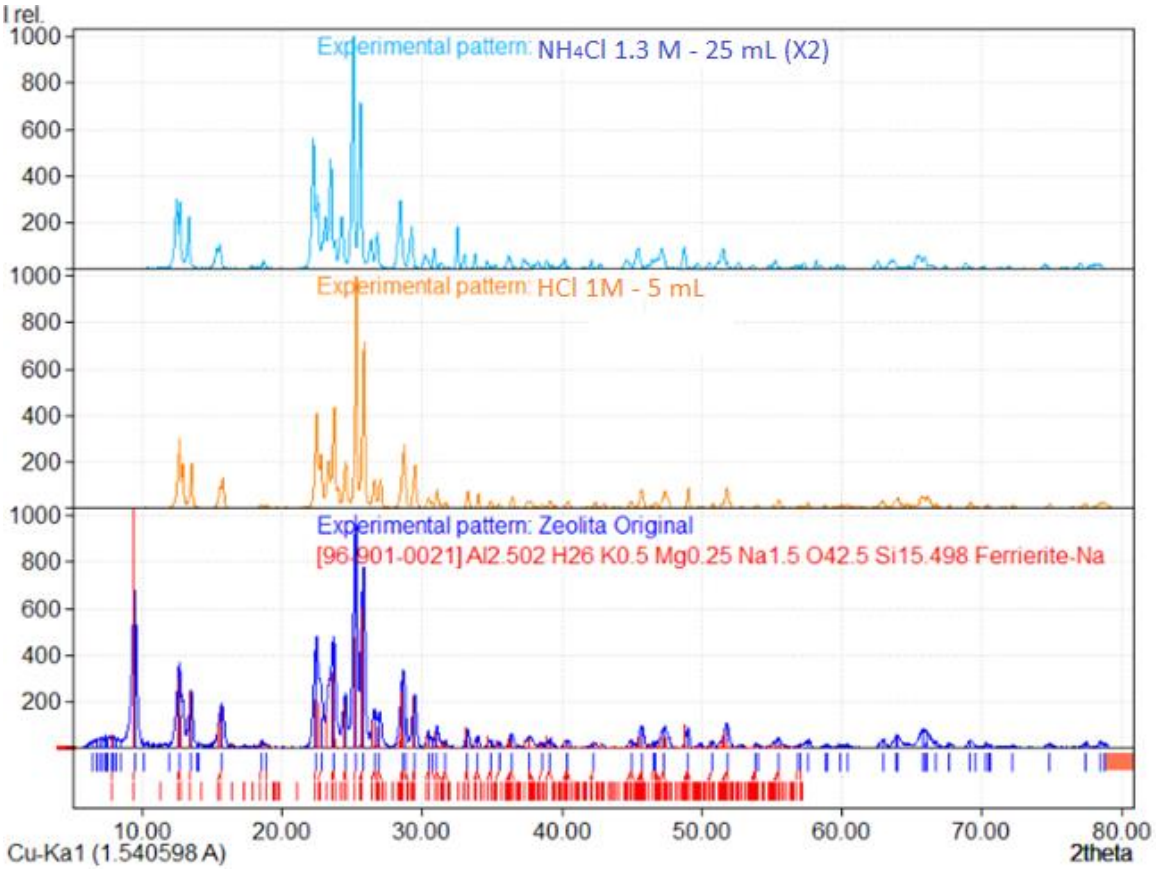
Figura 3-4: Análisis Infrarrojo del proceso de activación.



Como se observa en la Figura 3-4, el espectro de infrarrojo medio de los diferentes procesos de activación, se disminuyen las bandas asociadas al agu. Se observa una disminución en las bandas de 3450.6, 1639.5 cm^{-1} asociadas al estiramiento O-H y al bending del agua respectivamente. No se puede hacer un análisis de las bandas entre 3630 y 3650 cm^{-1} asociada con los hidroxilos tipo –Al-OH-Si- ni con la banda hacia 3500 cm^{-1} asociadas con los hidroxilos –Si-OH (200) debido al solapamiento que presentan con la banda del agua. También se observa la disminución de la banda en 1220.5 cm^{-1} asociada al estiramiento de la estructura organizada de la zeolita y las bandas entre 760 y 650 cm^{-1} asociadas con el estiramiento simétrico de la estructura interna tetraédrica del alumino-silicato (201), lo que indica que se presentan modificaciones en la estructura de

la zeolita durante el proceso de activación que con lleva más que solo la remoción de cationes de sodio y potasio. Por otro lado no se observan cambios significativos en las bandas asociadas al bending Silicio – oxígeno y aluminio – oxigeno. Adicionalmente, en aquellos experimentos que se usó cloruro de amonio como agente activante, se observa una banda entre 2900 y 3200 cm^{-1} debida al estiramiento N-H del NH_3, por lo que se puede inferir que se logró hacer intercambio en superficie.

Figura 3-5: Análisis de difracción de rayos X del proceso de Activación.



En la Figura 3-5 se observan los difractogramas característicos de la zeolita original y del cambio que sufren mediante los dos procedimientos de activación seleccionados: Lavado con ácido clorhídrico (Experimento 6) e intercambio iónico con cloruro de amonio (Experimento 8). Se observa que en general, los picos correspondientes a los diferentes planos la estructura propia de la zeolita no se ven modificadas en los procesos de activación. Los difractogramas se procesaron mediante el software Match ®, en el cual se llevó a cabo la cuantificación de la fase identificada como Ferrierita-Na (96-901-0021) y se determinó el tamaño de cristal de acuerdo a la ecuación de Scherrer sobre los picos de difracción relacionados a los índices de Miller (2 0 0), (0 2 0) y (0 0 4), información la

cual esta resumida en la Tabla 3-4. Estos planos, paralelos a los planos (1 0 0), (0 1 0) y (0 0 1) (ver Figura 3-6) permiten establecer las dimensiones promedio de los cristales en los planos paralelos a los ejes de la celda unitaria (202).

Figura 3-6: Estructura y celda unitaria de la ferrierita en tres diferentes planos. a. micrografía de TEM de la ferrierita HSZ 720 KOA. b. Plano con índices de Miller (1 0 0). c. Plano con índices de Miller (0 1 0).d. Plano con índices de Miller (0 0 1).

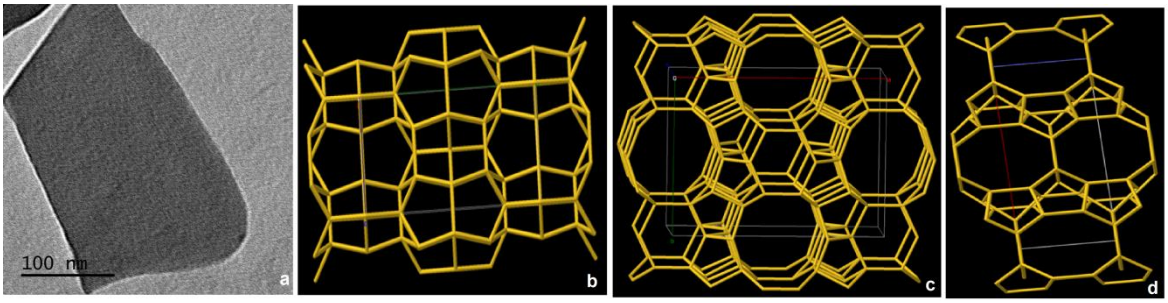


Tabla 3-4. Análisis de composición de fases y tamaño de cristal de las zeolitas activadas mediante difracción de rayos X.

Experimento	% de Fase identificada como Ferrierita-Na	Dimensión (nm)		
		2θ: 9.45 (2 0 0)	**2θ: 12.53 (0 2 0)**	**2θ: 48.81 (0 0 4)**
Original	98,5	22,88	23,39	42,42
1	93,9	22,51	20,86	33,94
2	94,5	64,65	64,21	89,20
3	94,1	49,92	41,73	76,94
4	90,1	23,13	20,86	32,63
5	85,0	22,51	20,87	42,36
6	97,3	33,72	34,78	35,23
7	94,7	23,35	36,29	36,88
8	91,6	35,05	28,78	42,36

Analizando los datos de la tabla anterior, se observa que el tratamiento con ácido (experimentos de activación 1 al 5) afecta de manera más drástica la estructura de la zeolita que el tratamiento con cloruro de amonio (experimentos de activación 6 al 8), debido a que en medios con pH bajo ocurre con mayor facilidad la desaluminación de la estructura, lo que se observa en un menor porcentaje de la composición de la fase y un mayor tamaño de cristal. Dicha información fue corroborada a través del análisis de la composición de las zeolitas activadas mediante XRF (Ver Tabla 3-5), en donde se observó que, a medida que la concentración de ácido aumentaba, el porcentaje de alúmina disminuía. En el caso del tratamiento con cloruro de amonio no se observó una correlación directa entre el porcentaje de alúmina y la concentración de dicho agente

activante. Por otro lado, con el tratamiento con ácido la remoción de sodio y potasio no es efectiva, caso contrario al del cloruro de amonio, que reduce en mayor medida sus concentraciones.

Tabla 3-5: Composición de las zeolitas activadas determinada mediante fluorescencia de rayos X.

Compuesto	Zeolita Inicial	Experimento							
		1	2	3	4	5	6	7	8
% SiO_2	86.178	85.948	86.570	87.843	86.377	86.467	91.423	91.162	90.298
% Al_2O_3	8.419	7.546	7.719	7.778	7.301	5.943	7.369	7.999	7.339
Relación molar SiO_2/ Al_2O_3	17.37	19.33	19.03	19.17	20.08	24.69	21.05	19.34	20.88
% K_2O	4.634	5.784	4.918	3.953	5.830	5.692	0.711	0.644	0.031
% Na_2O	0.624	0.570	0.657	0.332	0.401	1.772	--	0.048	--
% Otros	0.158	0.151	0.135	0.094	0.091	0.147	0.496	0.148	2.333

Con el fin de mejorar la actividad catalítica de la zeolita se busca obtener un sólido con un valor de acidez adecuado para que lleve a cabo la isomerización sin que lleve al cracking catalítico de los ácidos grasos, y que tenga una composición de poros adecuada para facilitar la llegada de los mismos a los sitios activos (141), más si se requiere que estos lleguen a los sitios activos de la deshidrogenación (platino). Para maximizar la acidez de la zeolita se busca que durante el tratamiento de activación, no se retire el aluminio mientras se remueve la mayor cantidad de sodio y potasio, ya que, la acidez en las zeolitas es debida principalmente a la deficiencia de carga generada por el aluminio en la estructura de la silica. La presencia de cationes como el sodio o el potasio bloquea sitios de acidez prótica fuerte, mientras que contrarrestan la acidez débil no prótica de la estructura generada por el aluminio. El tratamiento mediante intercambio iónico con cloruro de amonio fue el tratamiento más efectivo para cumplir este objetivo.

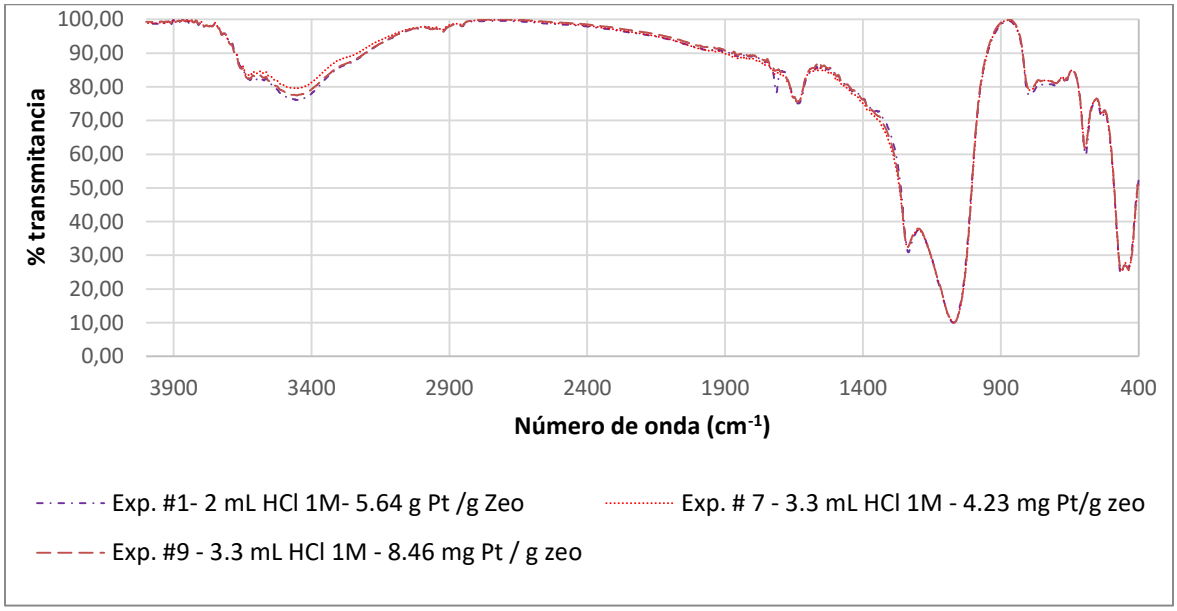
Por otra parte, el tratamiento con ácido, aunque pueda promover de menor manera la acidez de la zeolita, en concentraciones moderadas, el proceso de desaluminación que produce, favorece la formación de mesoporos, los cuales también tienen un efecto positivo sobre la velocidad de la reacción de isomerización. En la Tabla 3-6 se observa un resumen de las principales ventajas y desventajas de los tratamientos de activación utilizados.

Tabla 3-6: Ventajas y Desventajas de los métodos de activación de la zeolita usados en el tratamiento de la zeolita tipo ferrierita (204; 205; 206).

Método de activación	**Ventajas**	**Desventajas**
HCl 1 M a 50 °C x 24 h	Proceso de Desaluminación	
	Se reportan mejores rendimientos en Reacciones de Isomerización Generación de Mesoporos en estructura. Mayor proporción de Aluminio en la superficie	-Menor cantidad de aluminio (menor acidez no prótica) -No genera sitios de acidez prótica
NH_4Cl 1.3 M a 70°C x 24 h	Intercambio iónico	
	- Genera Sitios de acidez prótica en los canales de la zeolita	-Se reportan bajas selectividades en las reacciones de Isomerización

A excepción del experimento de activación # 5, en el cual el tratamiento afecto demasiado la estructura de la zeolita, disminuyo demasiado la concentración de alúmina sin disminuir las concentraciones de sodio y potasio, los tratamientos con ácido clorhídrico al igual que aquellos tratados con cloruro de amonio fueron evaluados en los procesos de impregnación y reducción.

Figura 3-7: Análisis Infrarrojo del proceso de impregnación.



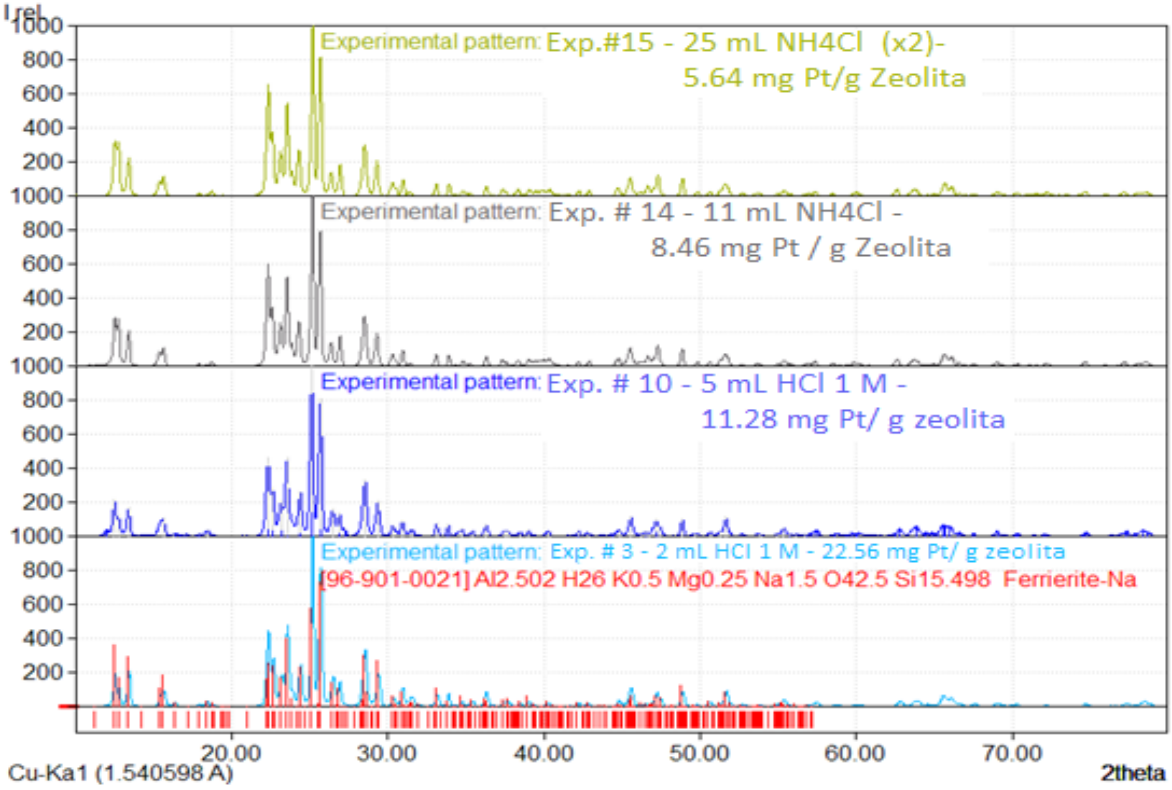
El análisis infrarrojo (ver Figura 3-7) de las muestras impregnadas, no presenta mayores cambios, a excepción de la disminución de las bandas asociadas al agua las cuales se

vieron disminuidas debido al proceso adicional de secado al que fueron sometidas. Por otro lado, tampoco se observa un cambio apreciable ni en la estructura ni en el tamaño de cristal entre estas y las muestras activadas al observar los resultados de difracción de rayos x (ver Figura 3-8) que se resumen en la Tabla 3-7.

Tabla 3-7: Análisis de composición de fases y tamaño de cristal de las zeolitas impregnadas mediante difracción de rayos X.

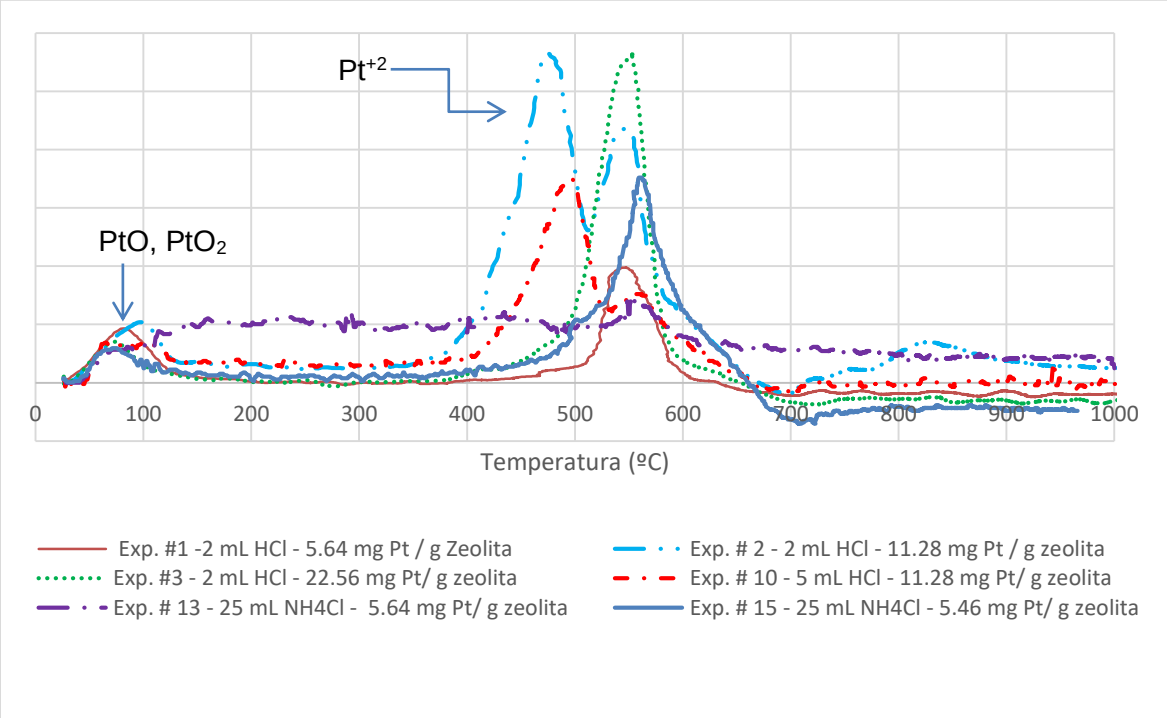
Experimento	% de Fase identificada como Ferrierita-Na	Dimensión (nm)		
		2θ: 9.45 (200)	**2θ: 12.53 (020)**	**2θ: 48.81 (004)**
1	94.0	26,87	30,91	39,61
2	97.1	33,67	39,77	33,94
3	95.3	46,69	39,77	30,29
4	90.1	29,75	36,31	41,45
5	97.3	46,76	36,31	45,6
6	94.7	30,85	28,8	36,48
7	92.1	38,25	37,96	41,45
8	94.9	38,25	29,81	37,99
9	94.9	38,25	29,81	37,99
10	92.1	42,07	29,83	39,64
11	94.9	32,04	29,83	45,59
12	97.1	35,06	39,41	43,42
13	97.1	35,06	39,41	43,42
14	96.4	32,36	39,77	45,58
15	97.3	42,07	33,4	45,58

Figura 3-8: Análisis de difracción de rayos X del proceso de Impregnación.



El análisis de reducción a temperatura programada (TPR) mostro un comportamiento como el que se presenta en la Figura 3-9, en el que se observan dos zonas claramente diferenciadas: la primera en la región con temperaturas entre los 60 y los 120 °C, asignada a la reducción de pequeñas cantidades de platino en forma de óxido (PtO, PtO_2) en los canales de la zeolita, y la segunda entre 400 y 600 °C, asignada a la reducción de Pt^{+2} coordinada a grupos silanol (203), siendo los picos de menor temperatura asociados a la reducción de platino en la superficie externa de la zeolita y los picos de mayor temperatura asociados a la reducción de platino en los canales de ocho y diez miembros de la zeolita.

Figura 3-9: Reducción a Temperatura Programada (TPR) de experimentos de impregnación # 1, 2, 3, 10, 13 y 15.

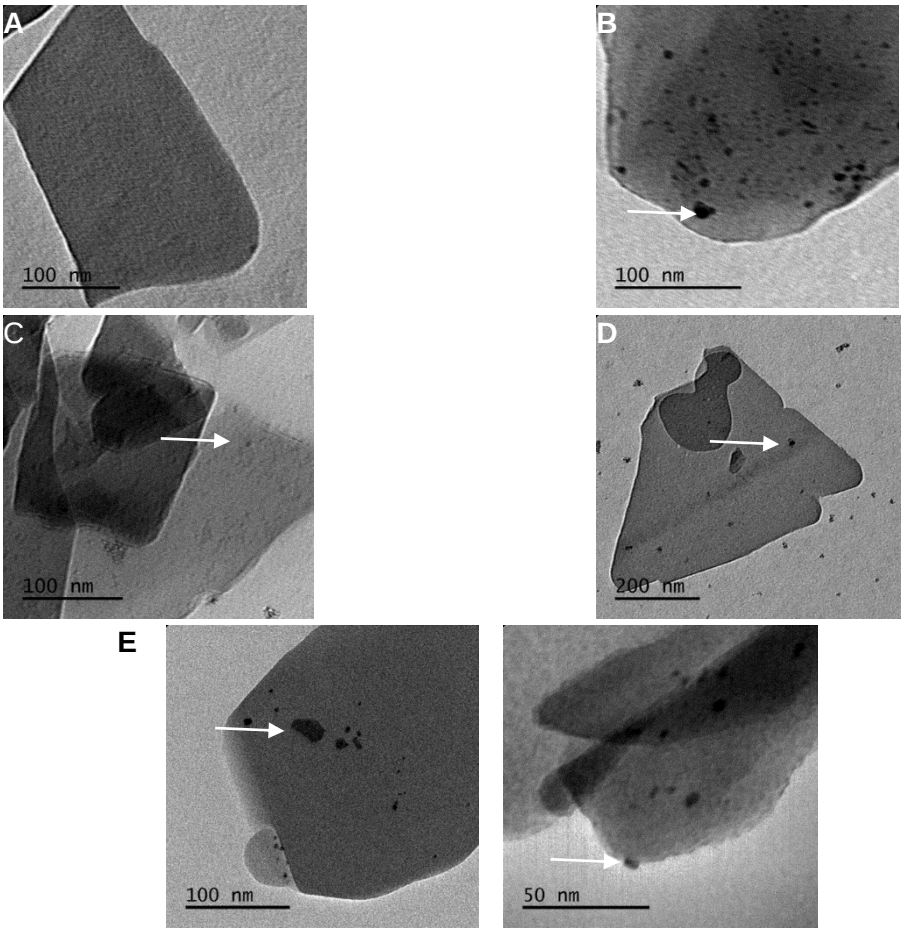


En la Tabla 3-8 se muestran las temperaturas de reducción de cada región para los experimentos seleccionados para esta técnica. Al realizar la comparación entre los experimentos de impregnación 1, 2 y 3, los cuales fueron impregnados con 5.84, 11.68 y 23.36 miligramos de platino por gramo de zeolita respectivamente, se observa que tanto la altura como el área bajo la curva de las señales son directamente proporcionales a la cantidad de platino agregado. Por otra parte, se observa que el tratamiento realizado para la activación de la muestra afecta la temperatura donde se presentan las señales principales de reducción, así, la muestra impregnada en el experimento # 10, tratada con 2.5 veces más ácido que las muestras impregnadas en los experimentos 1 al 3 presenta su pico principal desplazado más de 50ºC.

Tabla 3-8: Temperaturas de reducción de las zeolitas impregnadas seleccionadas.

Experimento	Región 1 (°C)	Región 2 (°C)
1	82	547
2	98	474, 546
3	73	552
10	74, 104	495, 557
13	n.d.	553
15	80	564

Figura 3-10: Microfotografías de Microscopia electrónica de Transmisión. A. Zeolita Inicial. B. Exp. #3 – 2 mL HCl 1M – 22.56 mg Pt/g zeolita. C. Experimento #2 - 2 mL HCl 1M – 11.28 mg Pt/g zeolita. D. Experimento #10 - 5 mL HCl 1M – 11.28 mg Pt/g zeolita. E. Experimento #13 - 25 mL NH_4Cl 1.3M – 5.46 mg Pt/g zeolita.



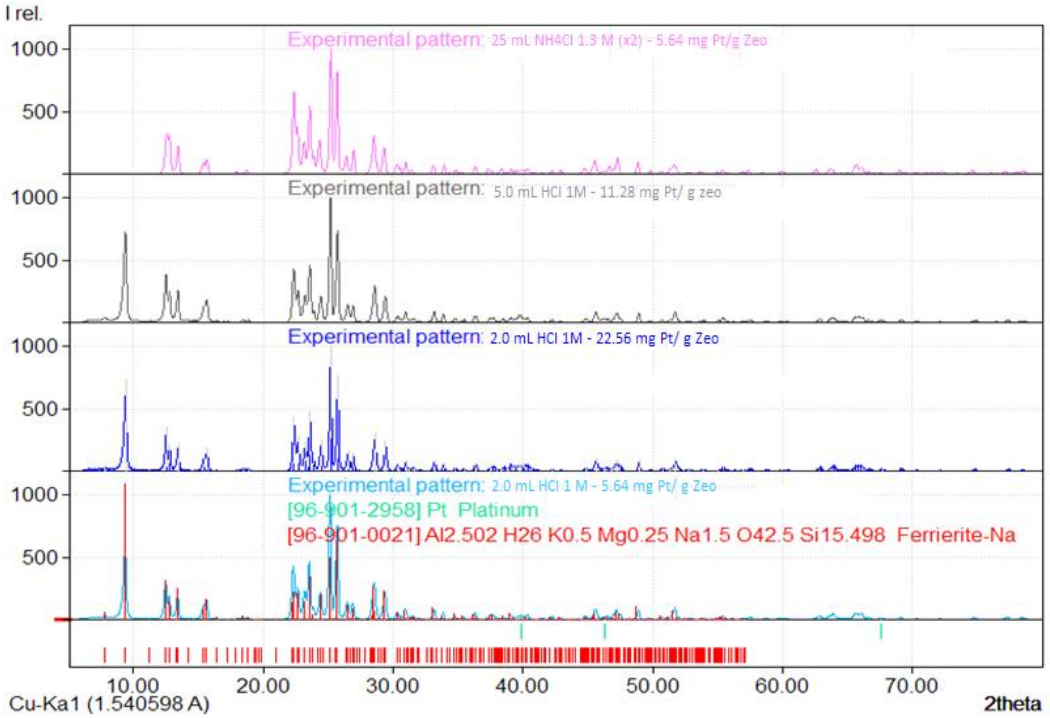
Finalmente, las muestras de zeolita fueron reducidas de acuerdo a las condiciones de la Tabla 3-3, fueron caracterizadas mediante técnicas como difracción de rayos x (XRD), microscopia electrónica, EDX, sortometría de nitrógeno con lo cual fue posible calcular su área superficial BET, área de microporos y distribución de tamaño de poro. El carácter de su acidez fue determinado mediante desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH_3).

La presencia de platino fue comprobada mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) (Ver Figura 3-10), puntos negros correspondientes al platino que aparecen en las micrografías B a E, que no aparecen en la micrografía A. En la micrografía B, la correspondiente al experimento #3, en el cual se impregnaron 23.36 miligramos de platino por gramo de zeolita, se observa una alta concentración de estos en diferentes tamaños que rondan entre los 5 y los 20 nm, a diferencia de las micrografías C y D,

correspondientes a los experimentos #2 y 10 en los cuales se impregnaron 11.68 miligramos de platino por gramo de zeolita, en donde se ve una menor concentración de estos puntos y estos de menor tamaño. Al realizar múltiples acercamientos como se observa en las micrografías E, correspondientes al experimento #13, se observa que el platino se encuentra en forma de cristales cuadrados. En las micrografías se observa que las partículas de zeolita presentan formas diferentes dependiendo del tratamiento de activación realizado.

Por otro lado, mediante el software de identificación de fase se corroboro que existen cristales de platino al identificarse la fase Platino (96-901-2958) con caras identificadas con índices de Miller 111, 200 y 202.

Figura 3-11: Análisis de difracción de rayos X del proceso de Reducción.



A partir del análisis de difracción de rayos X (Figura 3-11) se determinó que el proceso de reducción no afecta de manera significativa en comparación al proceso de activación, la estructura de la ferrierita. De acuerdo a los datos consignados en Tabla 3-9, no se observa una correlación clara en el porcentaje de fase ferrierita con el método de impregnación ni con el tiempo ni temperatura de reducción, a diferencia de lo observado en el proceso de activación.

Por otro lado, se observa que el tamaño de cristal determinado mediante la ecuación de Scherrer tanto de la zeolita como del platino tiene una correlación con la temperatura de reducción, ya que se encontró que los experimentos de reducción que se realizaron a

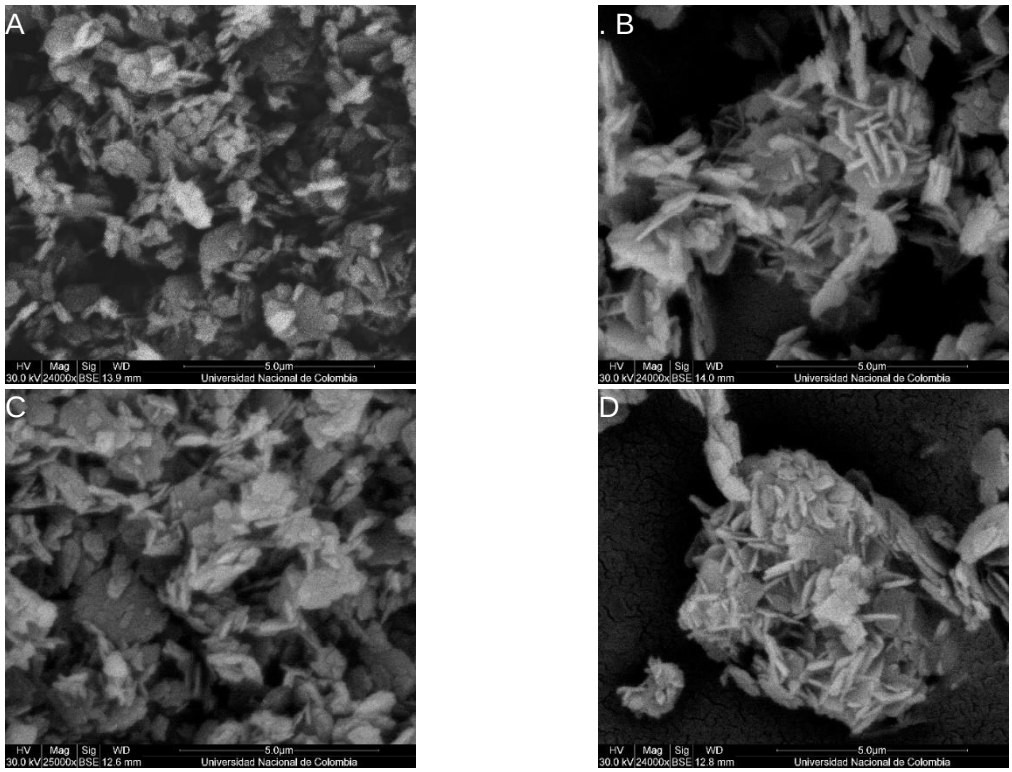
550ºC presentan menores tamaños de cristal de la ferrierita, lo que se puede deber a efectos de formación de porosidades mientras que presenta mayores tamaños de cristal del platino, que se puede deber al mayor grado de sinterización de los cristales de platino efecto de esta mayor temperatura. No se encontró una correlación del tamaño de los cristales de platino ni con el método de activación ni con la cantidad de platino impregnada.

Tabla 3-9: Análisis de composición de fases y tamaño de cristal mediante difracción de rayos X de las zeolitas impregnadas y reducidas.

Exp.	% de Fase identificada como Ferrierita-Na	Dimensión (nm)			Platino		
		2θ: 9.45 (2 0 0)	2θ: 12.53 (0 2 0)	2θ: 48.81 (0 0 4)	2Θ: 39.5 (1 1 1)	2Θ: ~46.3 (2 0 0)	2Θ: ~67.6 (2 0 2)
1	94.0	28.72	34.80	41.46	23.16	19.01	21.87
2	97.1	30.85	34.79	39.65	23.15	23.28	25.02
3	95.3	32.04	39.77	43.43	24.94	23.03	32.63
4	90.1	38.25	36.31	41.45	27.18	24.22	18.44
5	97.3	60.11	41.76	45.6	32.91	32.59	33.81
6	94.7	46.73	14.15	30.39	23.15	11.77	27.98
7	92.1	30.05	37.96	43.42	30.09	26.48	23.45
8	94.9	30.05	36.77	41.45	36.75	21.50	35.67
9	94.9	30.05	36.69	41.07	37.21	20.67	35.67
10	92.1	29.75	33.40	41.45	13.11	22.07	23.83
11	94.9	29.57	33.34	41.52	--	--	--
12	97.1	30.05	41.76	32.56	20.55	17.65	20.65
13	97.1	38.24	36.31	39.64	33.91	19.62	30.94
14	96.4	40.06	39.77	39.64	40.1	42.94	19.96
15	97.3	36.58	29.83	43.42	40.51	40.25	41.67

Para determinar la composición elemental en superficie de las zeolitas tipo ferrierita impregnadas con platino, se llevó a cabo el análisis de microscopia electrónica de barrido acoplada con espectroscopia de rayos X con energía dispersa (SEM-EDX). En las micrografías de los diferentes experimentos (ver Figura 3-12) se observan dos tipos de partículas con formas diferentes: unas partículas planas con diferentes formas, y otras con formas de agujas. No se observan las partículas de platino en superficie posiblemente debido a que tienen tamaños de partícula inferiores a la resolución propia de la técnica SEM. Debido al pequeño tamaño de las partículas de zeolita, no se puede llevar a cabo un análisis morfológico apropiado en relación al método de activación, la concentración de platino el método de reducción debido a que no se detallan cambios particulares con respecto a alguna de estas variables en las micrografías.

Figura 3-12: Microfotografías de Microscopia electrónica de Barrido. A. Zeolita Inicial. B. Exp. #11 – 5 mL HCl 1 M – 0 mg Pt/ g Zeolita – 350°C. C. Exp. #3 – 2 mL HCl 1M – 22.56 mg Pt/g zeolita – 350°C. D. Exp. #10 - 5 mL HCl 1 M – 11.28 mg Pt/ g Zeolita – 350°C. E. Exp. #15 - 25 mL NH_4Cl 1.3 M – 5.64 mg Pt/ g Zeolita – 550°C.



Para la determinación de composición superficial, se determinó la concentración de los diferentes elementos en superficie a partir de los datos de la espectroscopia de rayos X con energía dispersa (EDX) (Ver Figura 3-13) adquiridos sobre tres diferentes zonas de la muestra a partir de los cuales se obtuvo un promedio de dicha composición. El porcentaje de oxígeno en las en las diferentes muestras estuvo entre el 48 y el 59%, el

de silicio entre el 30 y 40%, el de aluminio entre el 5 y 6%, el de potasio entre el 0.4 y 3.5%, el de sodio entre el 0.5 y el 1.5%, y el de platino estuvo entre 0.15 y 2.5%.

A través del análisis de dicha composición elemental en relación al método de activación, se encontró que, corroborando lo observado a través del análisis de fluorescencia de rayos X, el tratamiento de activación con ácido clorhídrico disminuye la concentración de aluminio sin ser efectivo en la remoción de sodio y potasio, contrario al tratamiento con cloruro de amonio que si logra remover de manera eficiente dichos cationes sin afectar significativamente la concentración de aluminio. Por otro lado, la concentración de platino en superficie no es proporcional a la cantidad agregada en la impregnación, por lo cual se asume que todo el platino no se encuentra en la superficie, hecho que se comprueba en el análisis TPR de los sólidos impregnadas que muestra picos asociados a reducción de platino en estructuras interna del aluminosilicatos. Este valor fue ligeramente inferior a lo esperado, de lo que se puede inferir que la pureza del precursor era inferior a la reportada o que existieron pérdidas durante el proceso de impregnación.

Figura 3-13: Espectro del experimento # 13 (25 mL NH4-Cl 1.3 M – 5.64 mg Pt / g zeolita 550°C) de la espectroscopia de rayos X con energía dispersa (EDX).

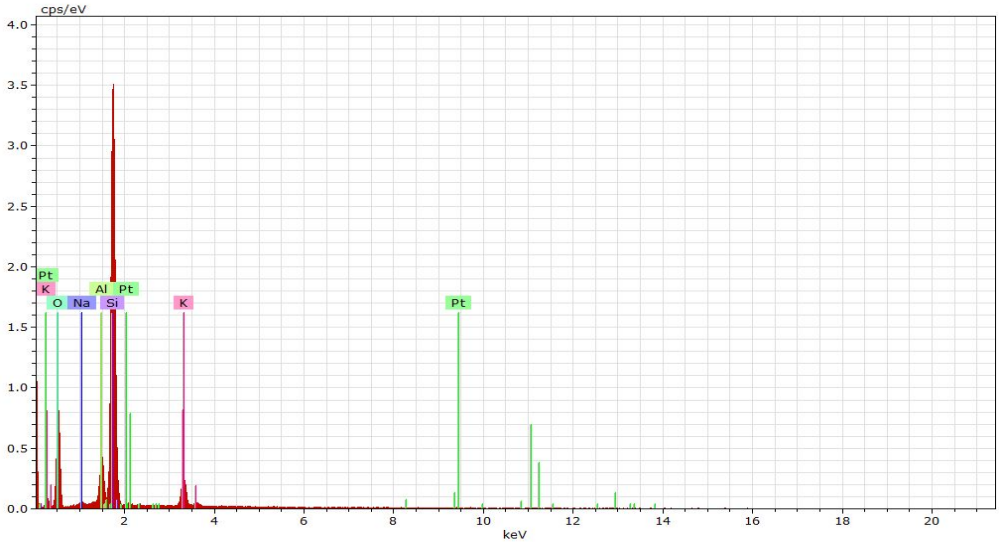


Tabla 3-10: Composición elemental de superficie determinada mediante análisis SEM-EDX.

Elemento (% m/m)		O	Si	Al	K	Na	Pt		
Agente Activante	Cantidad (mL /g Zeo)						Exp. (%)	Exp. (mg /g)	Teórico (mg/g)
HCl 1M	2.0	55.99 ± 2.289	33.82 ± 1.382	4.48 ± 0.183	3.10 ± 0.127	2.00 ± 0.082	0.50 ± 0.020	5.0	5.64
		53.19 ± 2.175	40.29 ± 1.647	4.80 ± 0.196	0.22 ± 0.009	1.05 ± 0.043	0.43 ± 0.017	4.3	11.28
		41.46 ± 1,695	44.01 ± 1.799	4.37 ± 0.180	4.21 ± 0.172	1.08 ± 0.044	0.98 ± 0.040	9.8	22.56
	2.5	56.86 ± 2.324	33.08 ± 1.352	5.65 ± 0.231	2.94 ± 0.120	1.30 ± 0.053	0.18 ± 0.007	1.8	4.23
		53.48 ± 2.186	35.88 ± 1.466	4.97 ± 0.203	3.48 ± 0.142	1.86 ± 0.076	0.33 ± 0.013	3.3	4.23
		50.18 ± 2.051	39.37 ± 1.609	4.61 ± 0.189	4.24 ± 0.173	0.78 ± 0.032	0.81 ± 0.033	8.1	8.46
	3.3	50.09 ± 2.048	39.67 ± 1.621	5.14 ± 0.210	3.81 ± 0.156	0.79 ± 0.032	0.49 ± 0.020	4.9	4.23
		52.18 ± 2.133	37.15 ± 1.518	5.51 ± 0.225	3.27 ± 0.134	1.23 ± 0.050	0.66 ± 0.027	6.6	8.46
		48.23 ± 1.971	40.94 ± 1.674	5.04 ± 0.206	4.08 ± 0.167	0.54 ± 0.022	1.16 ± 0.047	11.6	8.46
	5.0	53.04 ± 2.168	32.64 ± 1.334	7.35 ± 0.300	2.63 ± 0.107	2.46 ± 0.101	0.93 ± 0.038	9.3	11.28
		53.24 ± 2.168	32.84 ± 1.334	7.54 ± 0.300	2.82 ± 0.107	2.64 ± 0.101	--	--	--
NH_4Cl 1.3 M	25	57.06 ± 2.332	34.84 ± 1.424	5.76 ± 0.234	0.57 ± 0.023	1.36 ± 0.056	0.41 ± 0.017	4.1	5.64
		58.07 ± 2.373	35.22 ± 1.439	5.13 ± 0.210	0.39 ± 0.016	0.76 ± 0.031	0.42 ± 0.017	4.2	5.64
	11	49.60 ± 2.028	41.04 ± 1.677	5.76 ± 0.235	0.353 ± 0.014	2.25 ± 0.092	0.38 ± 0.015	3.8	8.46
	25 (X2)	58.45 ± 2.389	36.39 ± 1.487	4.60 ± 0.188	0.16 ± 0.002	0.35 ± 0.005	0.38 ± 0.016	3.8	5.64

La caracterización de la superficie de las zeolitas impregnadas con platino fue realizada mediante sortometría de nitrógeno a 77 K. En la Figura 3-14 se observan las isotermas típicas obtenidas con este tipo de material, que presenta las características propias de una isoterma tipo II con una alta proporción de microporos. Se observa que se presenta un rápido incremento en el volumen adsorbido a presiones relativas altas, así como cierto grado de histéresis que también sugiere la presencia de mesoporos. Al comparar la isoterma de la zeolita adquirida con las isotermas obtenidas con muestras provenientes de los dos procesos de activación llevados a cabo en este trabajo, es posible observar que este presenta una mayor histéresis, la cual disminuye mediante estos tratamientos, lo que indicaría que dicha histéresis debe a sustancias adsorbidas en la superficie que no se eliminaron en el pretratamiento previo a la sortometría, pero que si se eliminaron mediante el tratamiento realizados a las zeolitas. A través de este análisis se observa además que la muestra tratada con ácido presenta un comportamiento en presiones relativas altas más cercano al de los sólidos mesoporosos que aquella tratada con cloruro de amonio, lo que indicaría que este primero presenta una mayor proporción de mesoporos que el segundo. Para corroborar esto se determinaron las siguientes propiedades de cada una de las muestras impregnadas con platino: Área superficial, distribución de tamaño y volumen de poro. El área superficial total determinada de acuerdo al método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), área externa a los microporos, área de microporos y volumen promedio de microporos (<20 Å) de acuerdo a la gráfica

de espesor estadístico vs volumen adsorbido y finalmente la distribución de tamaño de poro de meso y macroporos de acuerdo a la norma ASTM 4641.

Figura 3-14: Isotermas de las zeolitas impregnadas con platino luego de la reducción.

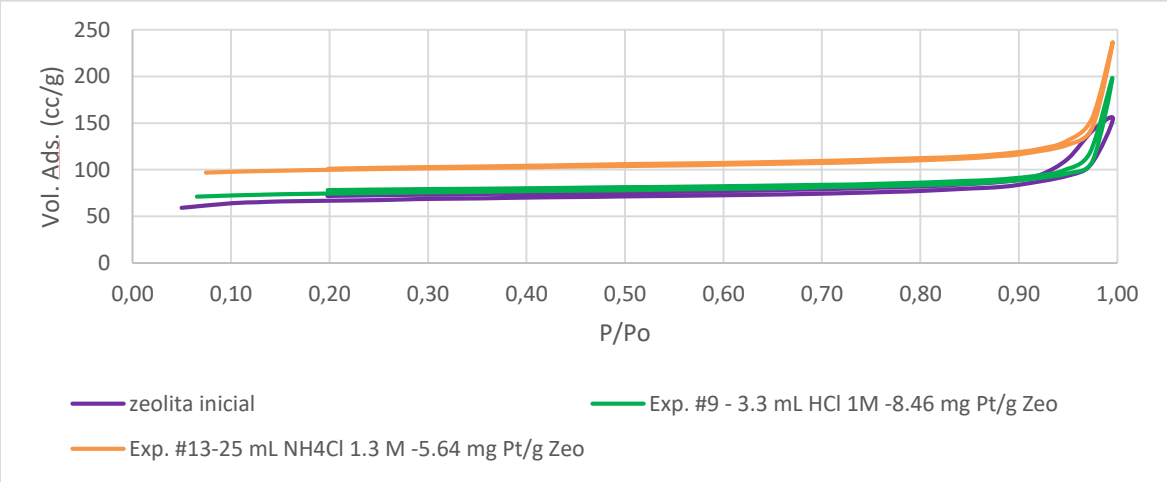


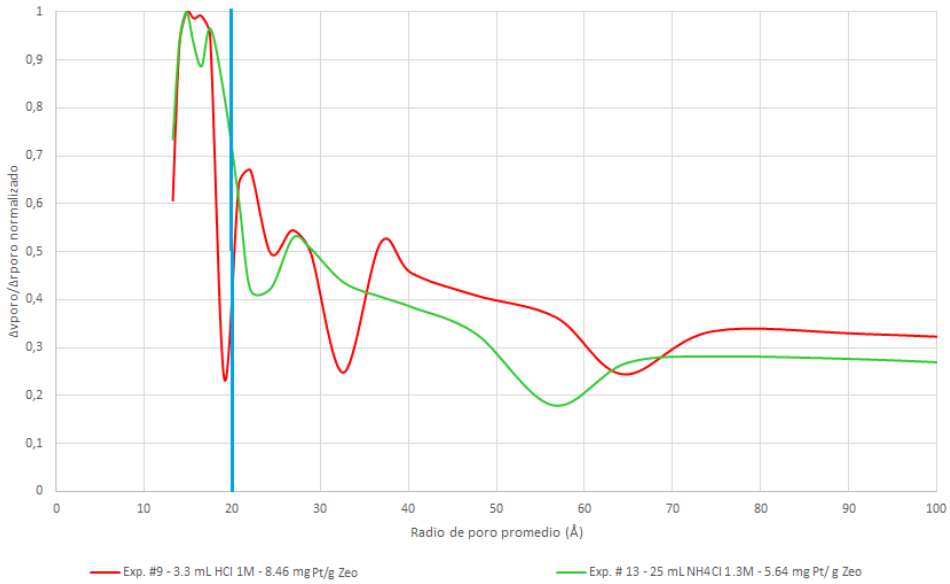
Tabla 3-11: Análisis de área superficial BET, superficie de microporos y volumen de microporo de las zeolitas impregnadas con platino después de reducidas.

Experimento			**Área BET (m^2/g)**	**Área externa a microporos (m^2/g)**	**Área microporos (m^2/g)**	**Volumen de microporo (cm^3)**
Agente Activación	**Cantidad (mL/ g Zeo)**	**Cantidad Platino (mg/ g Zeo)**				
zeolita inicial			145	93	51	0.114
HCl 1M	2.0	5.64	198	173	25	0.026
		11.28	198	130	68	0.032
		22.56	197	124	73	0.079
	2.5	4.23	199	55	143	0.140
		4.23	159	48	111	0.106
		8.46	173	73	100	0.109
	3.3	4.23	207	52	155	0.149
		8.46	210	40	170	0.160
		8.46	212	57	156	0.151
	5.0	11.28	247	72	175	0.172
		--	--			
NH_4Cl 1.3 M	25	5.64	249	73	176	0.168
		5.64*	283	62	221	0.209
	11	8.46	272	56	216	0.203
	25 (X2)	5.64	280	72	208	0.202

A partir de los datos consignados en la Tabla 3-11 de área superficial total (BET), área externa a los microporos, área de microporos y volumen promedio de microporos (<20 Å), se concluye que mediante los tratamientos realizados sobre los sólidos se logra aumentar el área superficial total y el área de los microporos, especialmente cuando se llevó a cabo los procesos de activación con cloruro de amonio. No se observó correlación alguna entre la concentración de platino y las propiedades de textura del sólido. Por otro lado, la mayor cantidad de agente activante durante el proceso de activación con ácido clorhídrico favoreció la generación de áreas mesoporosas. Se observa que las zeolitas tratadas con cloruro de amonio presentaron una mayor área de microporo que aquellas tratadas con ácido, lo que indica que estas últimas presentan poros de mayor tamaño.

Al comparar la distribución de poros obtenida mediante la norma ASTM D4641-94 en la región estudiada (10 – 200 Å) para este tipo de ferrieritas impregnadas con platino tratadas mediante los dos diferentes métodos de activación se encuentra que mientras que las zeolitas tratadas con cloruro de amonio presentan un pico de alta intensidad en la zona de radios de poro menores a 20 Å y dos picos de menor intensidad entre 20 y 60 Å, las zeolitas tratadas con ácido clorhídrico presentan picos de mayor intensidad entre los 20 y 40 Å y los 40 a 80 Å, por lo que se puede concluir que estas últimas presentan porosidades de mayor tamaño que las primeras.

Figura 3-15: Grafica diferencial de tamaño de poro de las zeolitas impregnadas con platino después de reducidas.



Por otro lado, a través del análisis de desorción a temperatura programada de amoniaco (TPD-NH_3) se logró determinar el carácter de la acidez de las zeolitas tipo ferrierita impregnadas con platino. En general se observan tres regiones de desorción: la primera entre los 50 y 200ºC, asociada a acidez de carácter débil probablemente acidez no

prótica, la segunda entre los 250 y los 400ºC, asociada a una acidez de un carácter intermedio, probablemente asociada a acidez prótica en la externa a los canales de la zeolita, y la tercera entre 650 y 900ºC, asociada a una acidez prótica presente en los canales de la misma. Se observa que la intensidad de la acidez de carácter débil está presente de manera predominante en comparación a la de carácter intermedio, lo que podría representar problemas a la hora de llevar a cabo la reacción de isomerización.

En la Figura 3-16 se observan los picos asociados a la desorción para las zeolitas tipo ferrierita impregnadas con platino. No se observa una relación directa entre la presencia de platino en la zeolita y la acidez de la misma. En aquellas muestras tratadas con ácido se observa en general dos regiones, asociadas a acidez débil e intermedia, lo cual corrobora que el tratamiento con ácido no favorece la acidez prótica fuerte de la zeolita. Así mismo, no se observa un cambio significativo en la acidez con respecto a la cantidad del ácido. Por otro lado, las muestras tratadas con cloruro de amonio presentan tres regiones de acidez, una acidez débil a mayores temperaturas que aquellas tratadas con ácido, una acidez intermedia a mayores temperaturas con mayor intensidad y una acidez fuerte que no presentan las otras, relacionadas a la presencia de protones adsorbidos en reemplazo de la totalidad de los cationes removidos

Figura 3-16: Análisis de desorción a temperatura programada de amoniaco (TPD-NH_3) de experimentos seleccionados.

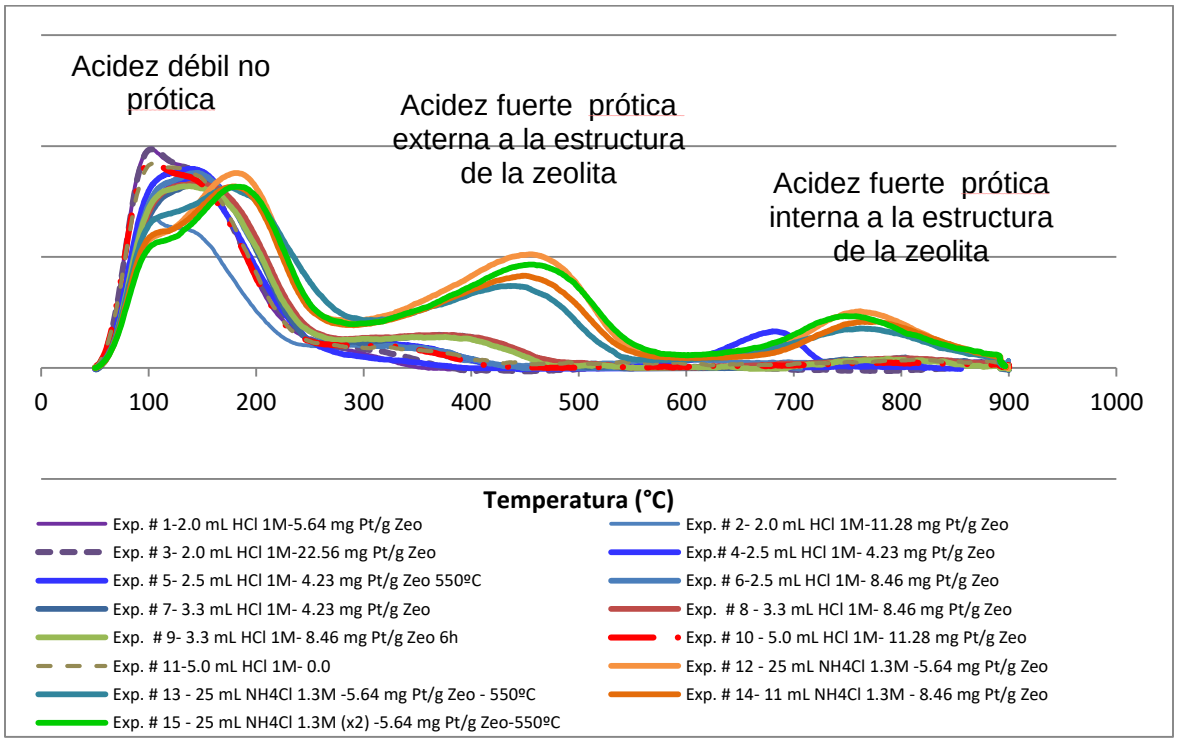


Tabla 3-12: Regiones de desorción en el análisis TPD-NH_3 de las zeolitas impregnadas con platino.

Experimento	Región 1 (ºC)	Región 2 (ºC)	Región 3 (ºC)
1	102, 140	305	--
2	105, 140	317	--
3	103, 136	309	--
4	98, 129	325	--
5	138	--	675
6	132	331	--
7	136	379	--
8	135	392	--
9	138	389	--
10	102, 132	313	--
11	107, 130	316	--
12	100, 176	451	751
13	98, 165	440	761
14	102, 168	446	754
15	98,180	454	742

Teniendo en cuenta los resultados anteriormente mencionados, se preparó un catalizador llevando a cabo los dos tratamientos, uno seguido del otro. Primero se trató la zeolita mediante dos procesos de activación con NH_4NO_3 1.3M a 70°C en una concentración de 11 mL de solución por gramo de zeolita, con el fin de intercambiar los cationes presentes en la zeolita con ácido clorhídrico 1M en una concentración de 3.3 mL de solución por gramo de zeolita, con el fin de generar mesoporosidad en la estructura de la zeolita. Teniendo en cuenta que no se observó relación alguna entre la concentración de platino y la acidez de los polvos catalíticos, se realizó la impregnación con 3 mL (15 mg Pt / g zeolita) de solución de cloruro de tetraaminplatino (II) 5 mg/mL por gramo de zeolita, un valor intermedio en el rango de concentraciones estudiadas. Posteriormente esta muestra fue reducida a 550ºC por 3 h bajo un flujo de hidrógeno de 375 mL/min, teniendo en cuenta que con una mayor temperatura se logra un mayor área superficial.

3.3.2 Evaluación de la reacción de hidroisomerización.

La reacción de hidroisomerización se llevó a cabo a 275 ºC y 1.7 MPa durante 6 h sobre los ácidos grasos palmítico y oleico. Los productos de reacción fueron caracterizados mediante la determinación del porcentaje de ácidos grasos libres, Índice de Yodo y mediante resonancia magnética nuclear protónica, DOSY (Difussion-Ordered Spectroscopy), ^{13}C, DEPT (Distortionless enhancement by polarization transfer) 45° y 135°.

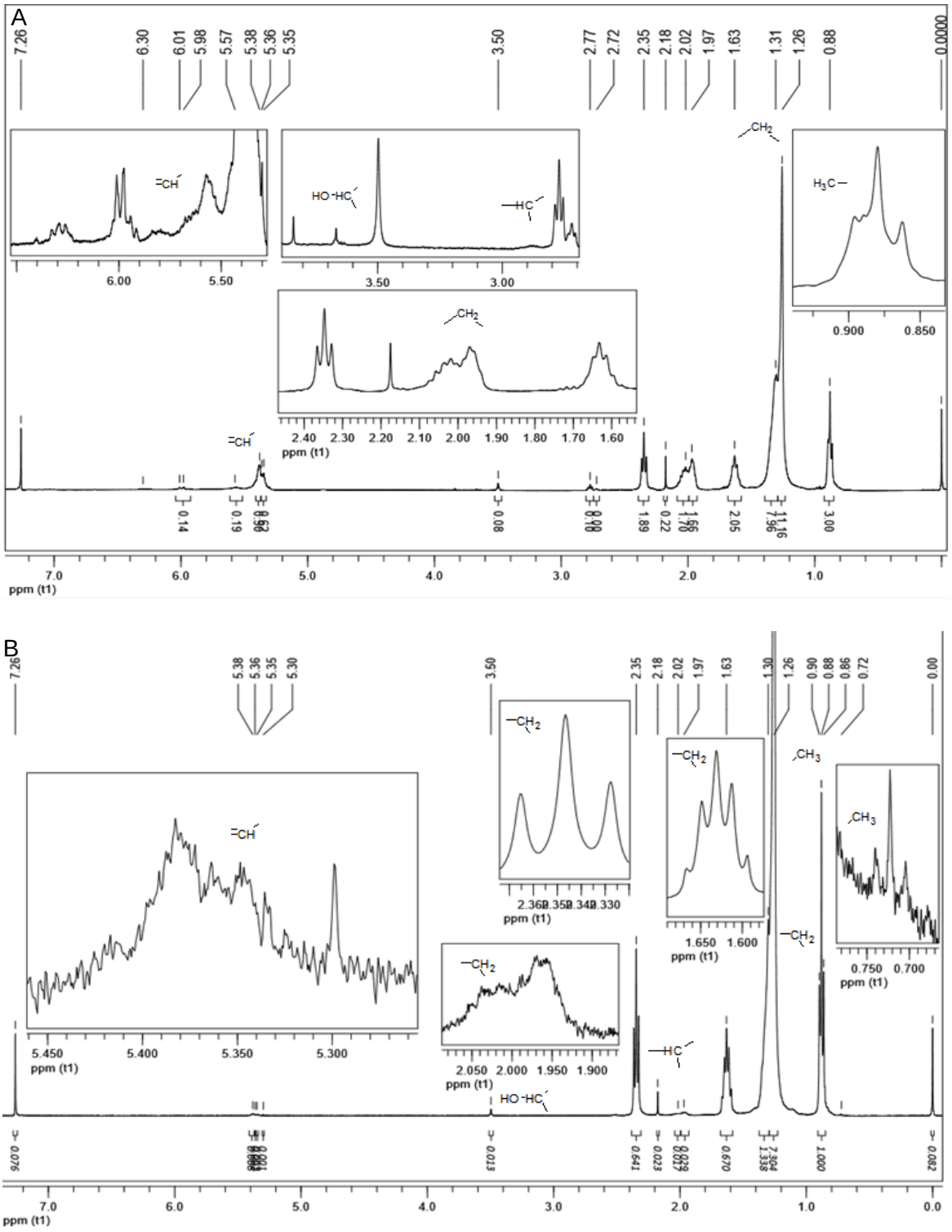
Como se puede observar en la Tabla 3-13, los productos de reacción presentan un porcentaje de ácidos grasos inferior al 100%, lo que indica dos cosas: primero ocurrió la reacción, ya que al partir de un ácido graso, la disminución del porcentaje de estos puede indicar que existen moléculas que no presentan acidez, como las lactonas, o las aquellas que aunque presentan acidez, presentan un peso molecular diferente al del ácido graso inicial, siendo subestimadas al llevar a cabo el cálculo del porcentaje de ácidos grasos libres. Se observa que el producto de la reacción derivado del ácido oleico es el que presenta un menor porcentaje, debido probablemente a que esta molécula presenta dobles enlaces en su estructura, por lo que puede isomerizar desde el inicio, a diferencia de los otros, que deben pasar primero por el proceso de deshidrogenación. Por otro lado, considerando que el índice de yodo es directamente proporcional a las insaturaciones presentes en las moléculas, se observa que los productos de la reacción de hidroisomerización presentan un valor diferente al del ácido graso de partida. Los productos de la hidroisomerización de los ácidos grasos saturados presentaron un valor diferente a cero, lo que indica que sufrieron reacciones de deshidrogenación durante la reacción. En el caso del ácido oleico, se observa un valor de índice de yodo menor al del ácido de partida (90 g I_2/100 g), hecho que puede obedecer a dos motivos: La hidrogenación catalítica de este ácido graso en las condiciones de reacción o la presencia de las diferentes impurezas presentes en el producto de la reacción.

Tabla 3-13: Determinación de ácidos grasos libres e índice de yodo para los productos de reacción de la hidroisomerización.

Ácido Graso original	**Ácidos Grasos Libres %**	**Índice de yodo g I_2/100 g**
Oleico	85.98	76.4
Palmítico	95.21	15.8
Esteárico	96.97	51.1

A través del análisis de los resultados de resonancia magnética nuclear se pueden inferir varias cosas de lo ocurrido en la reacción de hidroisomerización. Mediante el análisis del espectro de RMN ^{1}H (Ver Figura 3-17), se puede observar que existen al menos dos compuestos en la mezcla de reacción, lo cual es corroborado en el DOSY de este producto (ver Figura 3-18), donde se observan al menos 4 regímenes de difusividad.

Figura 3-17: Espectro de RMN ^{1}H de los productos de hidroisomerización de los ácidos grasos. A. Ácido oleico isomerizado. B. Ácido esteárico isomerizado. C. Ácido palmítico isomerizado.



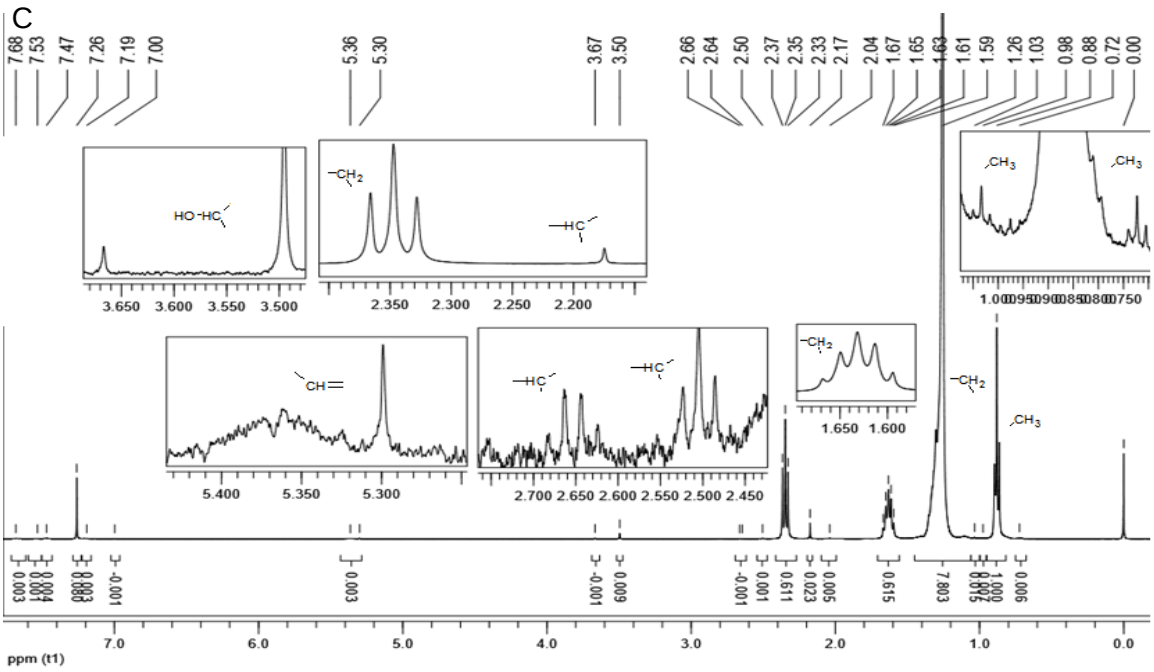
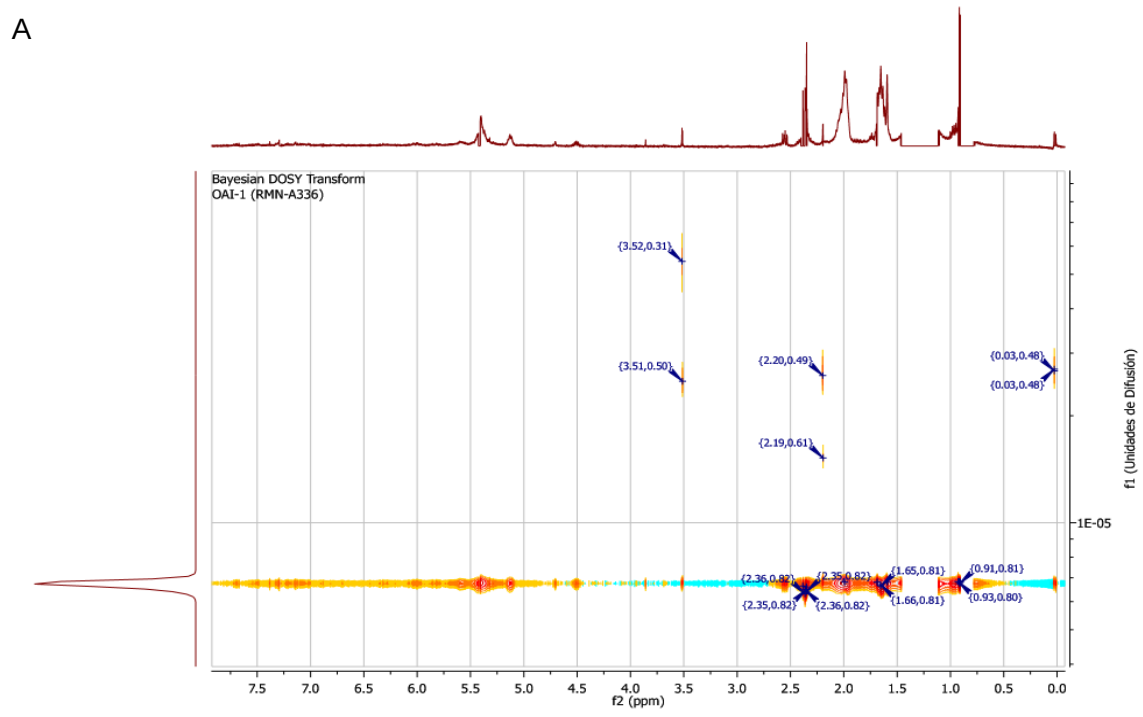
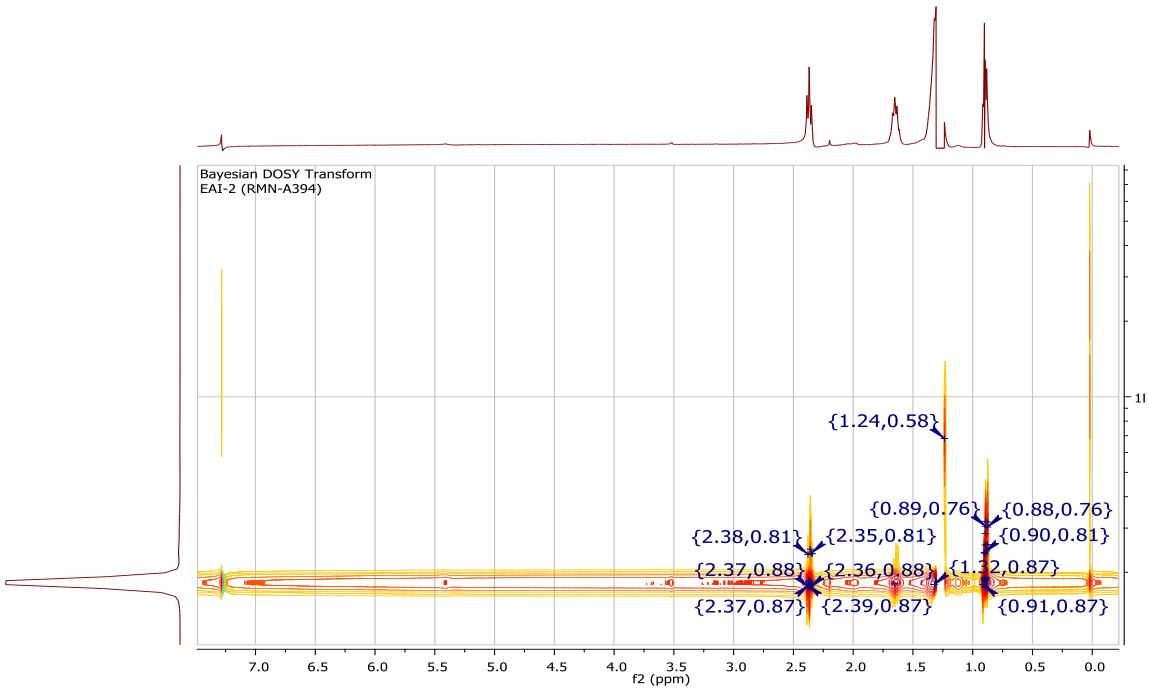


Figura 3-18: Espectro RMN DOSY 2D de los productos de hidroisomerización de los ácidos grasos. A. Ácido oleico isomerizado. B. Ácido esteárico isomerizado. C. Ácido palmítico isomerizado.



B


Bayesian DOSY Transform
EAI-2 (RMN-A394)
{1.24,0.58}
{0.89,0.76}
{0.88,0.76}
{2.38,0.81}
{2.35,0.81}
{0.90,0.81}
{2.37,0.88}
{2.36,0.88}
{1.32,0.87}
{2.37,0.87}
{2.39,0.87}
{0.91,0.87}
7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
f2 (ppm)

C

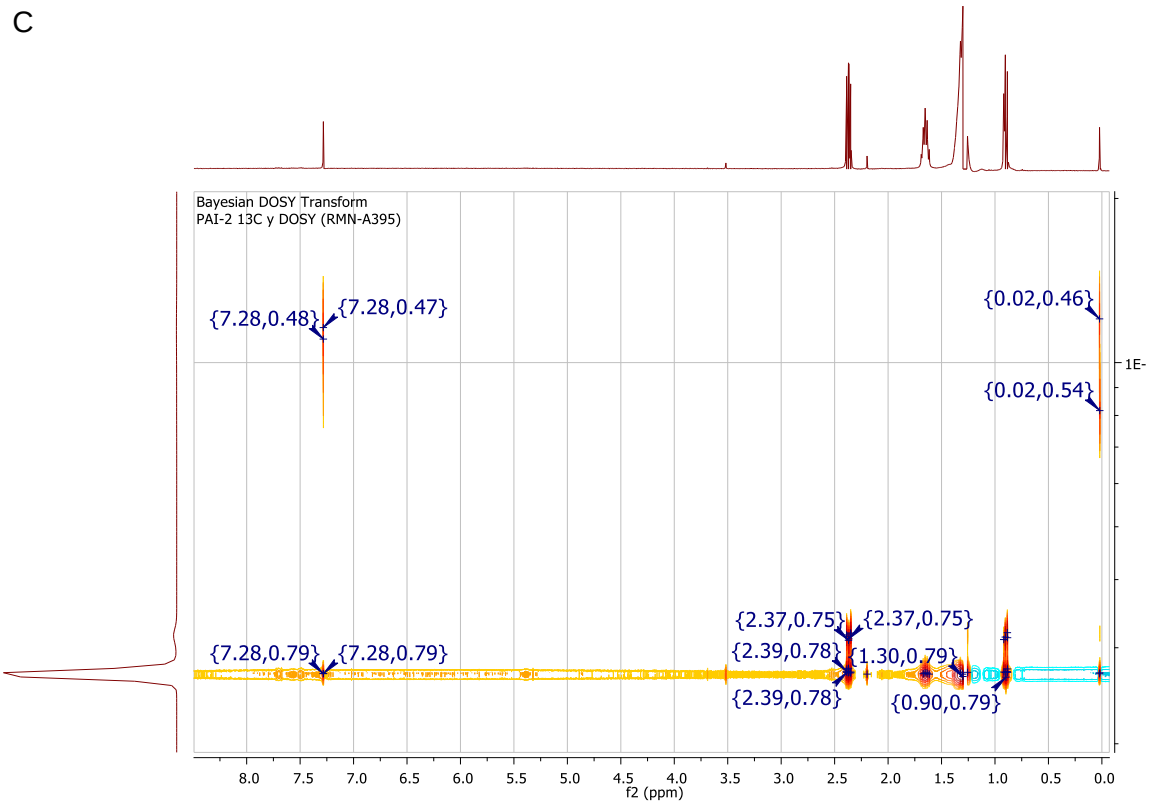
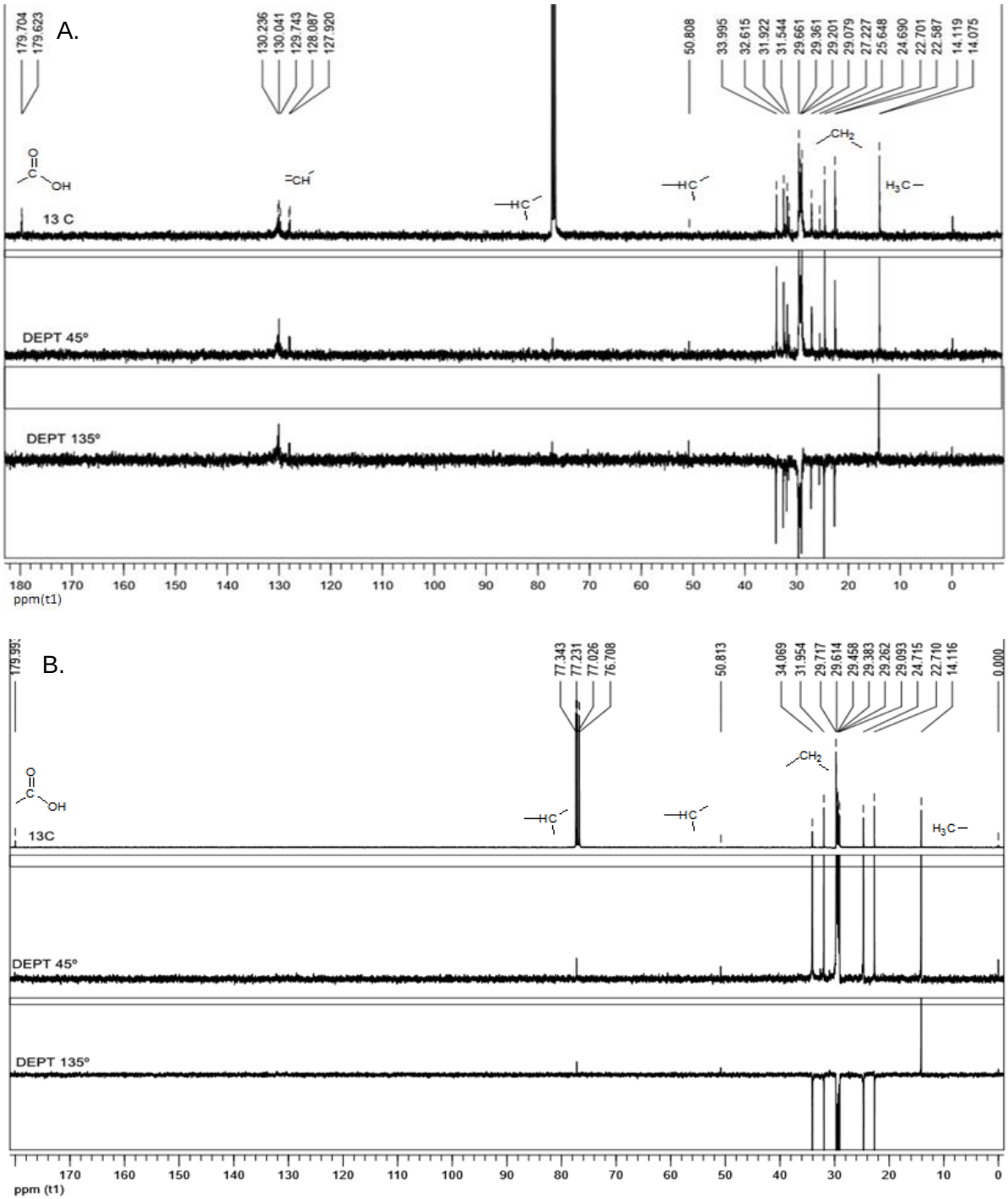

Bayesian DOSY Transform
PAI-2 13C y DOSY (RMN-A395)
{7.28,0.48}
{7.28,0.47}
{0.02,0.46}
{0.02,0.54}
{2.37,0.75}
{2.37,0.75}
{7.28,0.79}
{7.28,0.79}
{2.39,0.78}
{1.30,0.79}
{2.39,0.78}
{0.90,0.79}
8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
f2 (ppm)

Tabla 3-14: Asignación de señales de RMN ^{1}H de los productos de la reacción de hidroisomerización.

Asignación	Tipo de Señal	Señales asociadas en el espectro		
		Iso-Estereato	Iso-Oleato	Iso-Palmitato
TMS	Singlete	0.0	0.0	0.0
CH_3- en carbono omega	Triplete	0.72 – 0.90	0.86 – 0.89	0.72 – 1.03
-CH_2- en cadena alifática	Múltiples	1.25-1.31	1.26-1.31	1.26-1.29
-CH_2 - adyacente al grupo carboxilo	Quinteto	1.63	1.63	1.65
-CH- en cadena alifática	Triplete	1.97	1.97	1.96
-CH_2 -en cadena alifática cercanos al grupo carboxilo	Quinteto	2.02	2.02	2.06
	Singlete	2.18	2.18	2.22
	Triplete	2.35	2.36	2.35
	Triplete	--	2.72-2.77	2.70
- CH_2 - adyacente a oxígeno	Singlete	3.50	3.50	3.48-3.67
C=CH- en cadena con insaturación	Doblete	5.30	5.36-5.35	5.30
	Singlete	5.35	5.38	5.36
	Triplete	5.38	5.57	5.38
	Cuarteto	--	6.00	--
$CHCl_3$ residual	Singlete	7.26	7.26	7.26

Al analizar más detalladamente el espectro de RMN ^{1}H (Ver Asignaciones en la Tabla 3-14), se observa la presencia de la señal en la región de 1.94 a 1.97 ppm, asignado a CH en la cadena alifática, la cual indica que en alguna parte de la estructura ocurrió la ramificación. Esto es confirmado mediante el análisis de los espectros (Ver Figura 3-19) RMN ^{13}C y DEPT (Ver Asignaciones en la Tabla 3-15), donde se observa la aparición de una señal alrededor de 50.8 ppm, asignada al CH en cadena alifática, que es de carácter terciario. Adicionalmente, la aparición de múltiples señales asignadas como C=CH- en cadena con insaturación, o en el caso del ácido oleico, el aumento en la multiplicidad de las señales, en la región de 5.34 – 6.00 ppm en RMN ^{1}H y en la región de 127 – 131 ppm en RMN ^{13}C indica la aparición de insaturaciones en el caso de los ácidos grasos saturados y la modificación del entorno químico de los dobles enlaces en el caso del ácido oleico. Por otro lado, como se observa en el DOSY, adicional al producto principal de la reacción, se observan tres sustancias más, que de acuerdo a la señal en el eje de RMN ^{1}H que se puede observar, puede tratarse de productos oxigenados (3.50 ppm, asignado a CH_2 cercano a oxigeno) como los ácidos grasos hidroxilados. Finalmente, para poder cuantificar el rendimiento de la reacción, es necesario desarrollar un método cromatográfico apropiado para evaluar los productos de este tipo de reacciones.

Figura 3-19: Espectros de resonancia magnética nuclear ^{13}C, DEPT 45 y DEPT 135 de los productos de hidroisomerización de los ácidos grasos. A. Ácido oleico isomerizado. B. Ácido esteárico isomerizado. C. Ácido palmítico isomerizado.



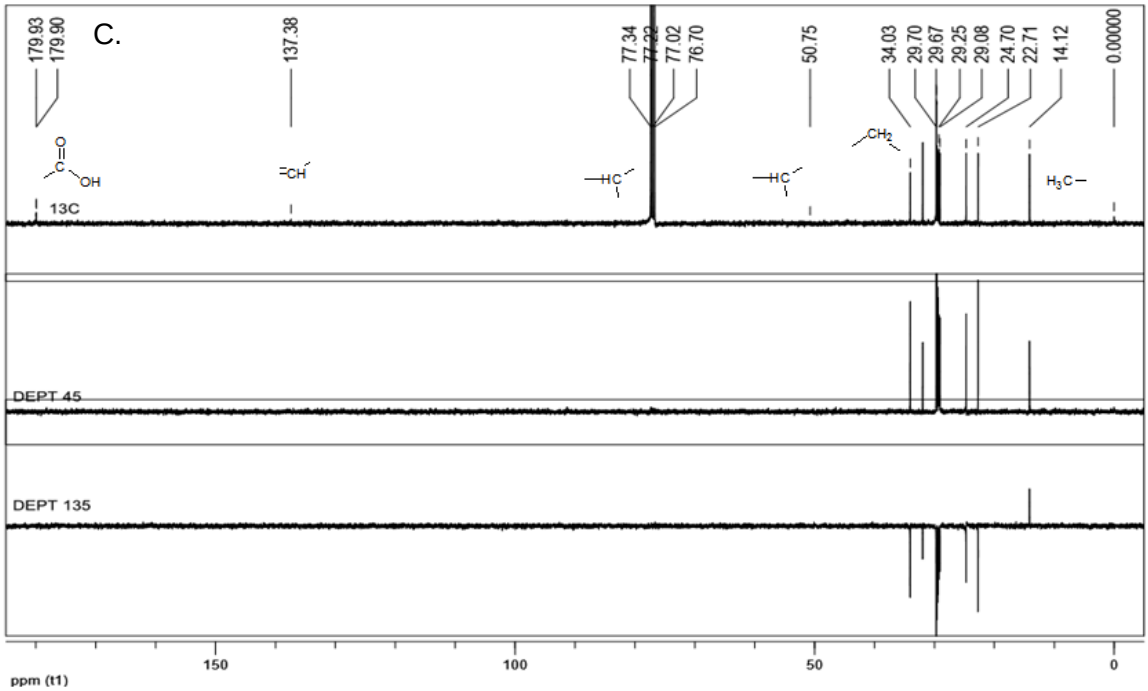


Tabla 3-15: Asignación de señales de RMN ^{13}C DEPT 45 y 135º de los productos de la reacción de hidroisomerización.

Asignación	Tipo de Carbono	Tipo de Señal	Señales asociadas en el espectro		
			Estereato	Oleato	Palmitato
TMS	Primario	Singlete	0.0	0.0	0.0
CH_3- del ácido graso	Primario	Singlete	14.15-14.19	14.12	14.13
-CH_2- del ácido graso	Secundario	Singlete	22.59	22.59	22.61
	Secundario	Singlete	22.70	22.70	22.71
	Secundario	Singlete	25.06	25.06	25.09
-CH_2- en cadena alifática	Secundario	Doblete	27.15	27.15 – 27.21	N.A.
-CH_2- en cadena alifática	Secundario	Quintete	29.18 – 29.60	29.201	29.20-29.62
-CH_2- en cadena alifática	Secundario	Singlete	29.71	29.35	29.71
-CH_2- cercano a insaturación	Secundario	Doblete	N.A.	29.58	N.A.
	Secundario	Doblete	N.A.	29.76	N.A.

-CH_2- en ácido graso cercano al carboxilo	Secundario	Singlete	31.94	31.93 31.55	31.95
	Secundario	Singlete	39.22	33.99	39.44
-CH- en ácido graso	Terciario	Singlete	50.80	50.81	50.79
$CHCl_3$ Residual	-	Triplete	77.0	77.0	77.0
=CH- en cadena del ácido graso	Terciario	Singlete	N.A.	127.92	N.A.
	Terciario	Singlete	128.03	128.06	128.02
	Terciario	Doblete	N.A.	129.92	N.A.
	Terciario	Doblete	129.89	130.11	130.20
O-C=O en carboxilo	-	Singlete	N.A.	179.6	N.A.
	-	Singlete	179.4	179.7	179.4
N.A. Señal no aparece en el espectro					

3.4 Conclusiones.

Para llevar a cabo la ramificación de los ácidos grasos mediante la reacción de hidroisomerización, se desarrolló un catalizador teniendo en cuenta los análisis realizados sobre diferentes polvos catalíticos producidos a partir de zeolita ferrierita obtenidas mediante dos tratamientos de activación diferentes, impregnación con soluciones de cloruro de tetraaminplatino (II) y reducción en atmósfera de hidrógeno, el cual fue evaluado en la reacción de hidroisomerización, mostrando tener resultados aceptables en dicha reacción, pero con presencia de impurezas. Mediante el análisis RMN se estableció que aparte de los ácidos grasos isomerizados, y ácidos grasos que no reaccionaron, se encontraban, productos con oxígenos en la estructura de la cadena alifática, como los ácidos grasos con hidroxilos en la cadena como subproductos.

Se recomienda optimizar las condiciones experimentales de temperatura y presión, así como el uso de aditivos con el fin de optimizar la selectividad hacia la producción de ácidos grasos ramificados y desarrollar un método cromatográfico apropiado para evaluar los productos de este tipo de reacciones.

4. Esterificación de los ácidos grasos con alcoholes de mayor peso molecular

4.1 Antecedentes

De acuerdo a lo descrito por varios autores, la obtención de ésteres alquílicos con alcoholes de 3 a 8 carbonos en la transesterificación, en especial aquellos ramificados; ha demostrado disminuir significativamente los valores de *CP*, *PP* y *CFPP*, de acuerdo a lo referido en la sección 2.3. En el trabajo de Benjumea y colaboradores (106), se produjeron alquil ésteres desde aceite de palma y diferentes alcoholes, con los resultados que se muestran en la Tabla 4-1. En este trabajo, al igual que en el trabajo de Likozar y colaboradores (204) se observó que la reactividad de los alcóxidos disminuye a medida que aumenta el número de carbonos del alcohol en la reacción de transesterificación (205), la velocidad de reacción de la transesterificación homogénea alcalina incrementa proporcionalmente al dicho número de carbonos en el orden etanol<butanol<Isopropanol<tert-butanol. En la reacción con el metanol se obtienen mayores rendimientos (a excepción del tert- butanol) debido a que durante la reacción se forma una fase pseudo-homogénea lo cual elimina la limitante de transferencia de masa. El uso de otros alcoholes diferentes al metanol genera costos adicionales al requerir mayor purificación y mayores tiempos de reacción. Para el caso de la esterificación ácida, que es una reacción controlada químicamente, si se observó que la velocidad de reacción disminuye a medida que aumenta el tamaño del alcohol (206). También se observó que, a diferencia de la transesterificación, los alcoholes lineales tienen una mayor reactividad que los alcoholes ramificados (207).

Tabla 4-1: Propiedades de los alquil-ésteres de aceite de palma con diferentes alcoholes (106).

Alcohol Usado en la transesterificación	Punto de Nube (°C)	Punto de Fluidez (°C)	Viscosidad cinemática (mm^2/s)	Poder Calorífico Superior (MJ/Kg)
Metanol	16	12	4.71	39.837
Isopropanol	6	-3	5.02	40.602
Isobutanol	7	-3	5.59	40.727
2-Butanol	7	-6	6.19	40.620
Isopentanol	8	-9	5.86	40.951

En términos generales, en el trabajo de Benjumea y colaboradores se lograron reducir los valores de CP y PP, un aumento significativo del poder calorífico superior, pero con un aumento significativo de la viscosidad que lleva a que algunos productos no cumplan las especificaciones exigidas para el biodiesel. Cabe detallar que los valores de punto de nube (CP) disminuyeron en menor proporción que los valores de punto de fluidez (PP). Así, mientras que los valores de CP disminuyeron de 15 a 21°C a medida que se hacía más voluminoso el alcohol utilizado, los valores de PP disminuyeron en promedio 9°C, observándose incluso un pequeño incremento en las mismas condiciones anteriormente mencionadas. Tendiendo esto en consideración, se debe estudiar más detalladamente que moléculas son responsables de los efectos en los valores de dichas propiedades. En estudios más recientes, Ngo y Colaboradores (208), encontraron nuevos derivados del ácido iso-esteárico que presentan mejores propiedades de flujo en frío.

En los últimos años, se ha estudiado el comportamiento de dichos ésteres a bajas temperaturas a través de la determinación de cambio de fase mediante calorimetría diferencial de barrido (38). Esta técnica consiste en analizar el intercambio de energía de un sistema cerrado en función de la temperatura (209). Diferentes características de los ésteres alquílicos de ácidos grasos como la longitud de cadena y el tamaño del alcóxido afectan el flujo de calor en la muestra, dando lugar a posibles errores en los resultados por lo que parámetros como la velocidad de calentamiento y/o enfriamiento deben ser ajustados para obtener resultados reproducibles. Mediante el uso de esta técnica es posible obtener el valor de punto de fusión con una incertidumbre de ± 1°C (38), siguiendo la metodología AOCS Cj 1-94 (210), así como también observar las diferentes características del enfriamiento de los ésteres como polimorfismos e histéresis entre el punto de cristalización y el punto de fusión (38).

Con el fin de determinar las propiedades de flujo en frío de cada éster alquílico que componen el biodiesel de palma, así como establecer que efecto tiene el uso de cada alcohol usado sobre las propiedades de flujo en frio de cada éster, se decidió producir los ésteres alquílicos derivados de los ácidos palmítico, esteárico y oleico, haciéndose reaccionar con metanol, etanol, isopropanol e isobutanol mediante esterificación ácida, evaluando el rendimiento de la reacción, así como algunas de sus propiedades de flujo en frio como el punto de nube y el punto de fluidez, determinación del punto de fusión y congelamiento mediante calorimetría diferencial de Barrido para las que presentaron mejores resultados. También se realizó un análisis de resonancia magnética nuclear protónica RMN-DOSY. Finalmente se sintetizaron los esteres isobutílicos derivados de los productos de la hidroisomerización (Ver: sección 3.3.2) y se les realizo la misma caracterización anteriormente descrita.

4.2 Materiales y Métodos.

4.2.1 Síntesis de los ésteres alquílicos de ácidos grasos lineales.

Los ésteres fueron producidos mediante esterificación acida, usando como catalizador ácido sulfúrico concentrado (98%) en una concentración de 0.5% con respecto al ácido graso y con una relación molar alcohol-ácido graso de 6 a 1, manteniéndolos en la temperatura de ebullición del respectivo alcohol en reflujo por 2 h. Para el caso de los ésteres producidos con isopropanol, se usó el ácido sulfúrico al 2% y se dejó reaccionar por 4 h para obtener rendimientos similares al de los otros ésteres.

Se agregó 10 mL de una solución de hidróxido de sodio para detener la reacción y el producto se decantó para remover la fase acuosa. El alcohol excedente se retiró mediante destilación a presión reducida. Los productos líquidos se purificaron mediante lavado con agua a 50°C y el uso de un desecante sintético (Magnesol D-Sol ®), mientras que, en el caso de los productos sólidos, la purificación se llevó a cabo mediante recristalización con mezcla de solventes acetona- agua. Los ésteres alquílicos se caracterizaron de acuerdo a la metodología descrita en la sección 4.2.3.

4.2.2 Síntesis de los ésteres isobutílicos de ácidos grasos isomerizados.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización de los ésteres alquílicos de ácidos grasos lineales se llevó a cabo la síntesis y purificación de los ésteres isobutílicos de los ácidos grasos isomerizados obtenidos mediante la reacción de hidroisomerización de acuerdo a la metodología descrita en la sección 4.2.1, usando como catalizador ácido sulfúrico concentrado (98%) en una concentración de 0.5% con respecto al ácido graso, dos horas en reflujo y con una relación molar isobutanol-ácido graso de 6 a 1. Estos ésteres se caracterizaron de acuerdo a la metodología descrita en la sección 4.2.3.

4.2.3 Caracterización y determinación de las propiedades de flujo en frío de los ésteres alquílicos.

Sobre los ésteres obtenidos se determinó el contenido de ácidos grasos libres (%A.G.L.) de la muestra de acuerdo a la NTC 218, valor a partir del cual se calculó el porcentaje de ésteres (PE) según se indica en la ecuación (1) y el rendimiento (R) de acuerdo a la ecuación (2), donde m_{pr} es la masa de producto, $P.M._{es}$el peso molecular del éster, m_{ag} es la masa de ácido graso usado como reactivo y $P.M._{ag}$ el peso molecular del ácido graso.

$$PE = 100 - \%AGL \quad (1)$$

$$R = \frac{m_{\ pr}\ x\ PE\ x\ P.M._{es}^{-1}}{m_{\ ag}\ x\ P.M._{ag}^{-1}} \ (2)$$

De igual forma se llevó a cabo el análisis cromatográfico de los ésteres alquílicos de cada uno de los ácidos grasos para verificar la pureza de los mismos usando una Columna DB23 (30m x 0.25 mm x 0.25 µm), utilizando como fase móvil Helio 0.5 mL/min, y programa de horno: 3 min a 100°C, 25°C/min hasta 170°C, 2°C/min hasta 230°C, 20°C/min hasta 250°C, 10 min a 250°C, incorporado a un detector MS cuádruplo. Se realizó la determinación de la composición de los ésteres mediante porcentaje de área. Teniendo en cuenta el porcentaje del éster alquílico principal (%FAAE), se determinó la pureza (P) como se observa en la ecuación (3).

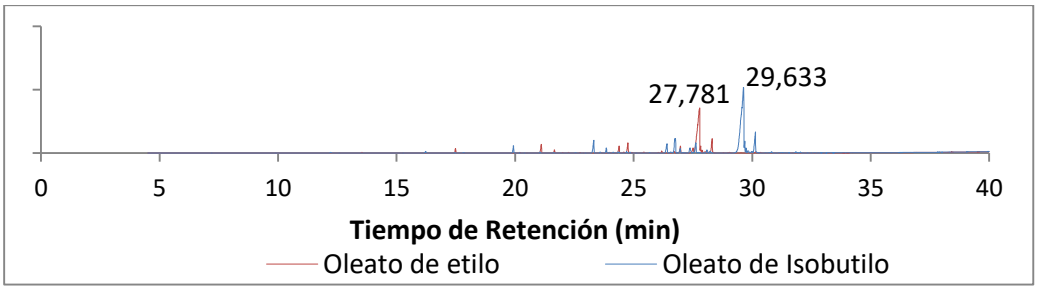
$$P = PE\ x\ \%FAAE\ (3)$$

La determinación de la densidad se llevó a cabo de acuerdo a la NTC 336 mientras que la viscosidad se determinó de acuerdo a la norma ASTM D446. El punto de nube y el punto de fluidez fueron determinadas de acuerdo a las Normas ASTM D2500 y ASTM D97 respectivamente. El análisis de calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo sobre los oleatos de isobutilo e isopropilo y sobre los palmitatos de isobutilo e isopropilo. Entre 6 y 10 mg de cada muestra se puso en un porta-muestras de aluminio de 40 µL. El barrido se realizó bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL/min con el siguiente programa de temperatura: se mantuvo a -60°C por cinco minutos, posteriormente se calentó a 10°C/min hasta 60°C y se mantuvo por dos minutos para finalmente enfriar a 10°C/min hasta -60°C. En el Anexo A se detalla el tratamiento que se realizó a los datos de la calorimetría diferencial de barrido para la obtención de los parámetros de cambio de fase obtenidos.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Síntesis de los ésteres alquílicos de ácidos grasos.

Figura 4-1: Cromatograma obtenido para los oleatos de etilo e isobutilo.



A partir del análisis cromatográfico de los ésteres alquílicos, como los ejemplos que se observan en la Figura 4-1 fue posible determinar la pureza de los ácidos grasos usados, así como sus principales impurezas, obteniéndose como resultado purezas de 95.4% y 98.7% para los ácidos palmíticos y esteárico respectivamente, los cuales se encuentran contaminados por ácidos grasos saturados como el sebacico y el mirístico, mientras que para el ácido oleico se determinó una pureza del 90.3% y presenta impurezas de ácidos grasos insaturados como los ácidos laurico, linoleico y linolénico.

Tabla 4-2: Rendimiento de las reacciones de esterificación acida y pureza de los ésteres producidos.

Éster		**Tiempo de retención (min)**	**Porcentaje Ésteres (%) Ec. (1)**	**Rendimiento (%) Ec. (2)**	**Pureza (%) Ec. (3)**
carboxilato	**Alcohol**				
Palmitato de	metilo	23.672	98.0	97.2	93.5
	etilo	24.415	96.9	92.3	92.4
	isopropilo	25.312	95.2	92.8	90.8
	isobutilo	26.409	98.7	91.5	94.2
Iso-palmitato de	isobutilo	--	88.6	89.2	--
Estearato de	metilo	27.095	93.8	92.5	92.6
	etilo	28.044	96.0	87.7	94.8
	isopropilo	28.675	96.8	84.4	95.5
	isobutilo	29.358	95.1	82.3	93.9
Iso-estereato de	isobutilo	--	87.1	90.1	--
Oleato de	metilo	27.570	98.4	97.1	88.9
	etilo	27.781	94.8	90.6	85.6
	isopropilo	27. 695	95.7	88.9	86.4
	isobutilo	29.633	99.5	81.3	89.8
Iso-oleato de	Isobutilo	--	85.4	89.6	--

Los resultados de la esterificación se resumen en la Tabla 4-2, en donde se observa que se lograron obtener ésteres alquílicos de una pureza superior al 85%. Al evaluar esta reacción se infiere que el rendimiento de la reacción disminuye a medida que el peso molecular del alcohol aumenta, corroborando lo anteriormente observado por El kinawy y Zaher (206). Así mismo al evaluar el menor rendimiento general de las reacciones al usar isopropanol con respecto al isobutanol se puede decir que una mayor ramificación trae como consecuencia una menor reactividad (207), ya que se presenta un mayor impedimento estérico tal como se observa en el mecanismo de la esterificación catalizada con ácidos (Figura 4-2), en donde tras la activación del carboxilo ocurre el ataque nucleofílico del alcohol, el cual se verá favorecida entre menor sea el impedimento estérico que genere el grupo alquílico que acompaña el hidroxilo. Así, la reacción con metanol presenta mayores rendimientos que las que ocurren con etanol,

isobutanol e isopropanol, en el cual el grupo hidroxilo está impedido por dos grupos metilos adyacentes al carbono secundario, resultando ser entre todos el que presenta un menor rendimiento. La presencia de las ramificaciones en los ésteres isomerizados no presenta ningún efecto en el rendimiento de la reacción

Figura 4-2: Mecanismo de esterificación de ácidos grasos catalizados por ácidos.

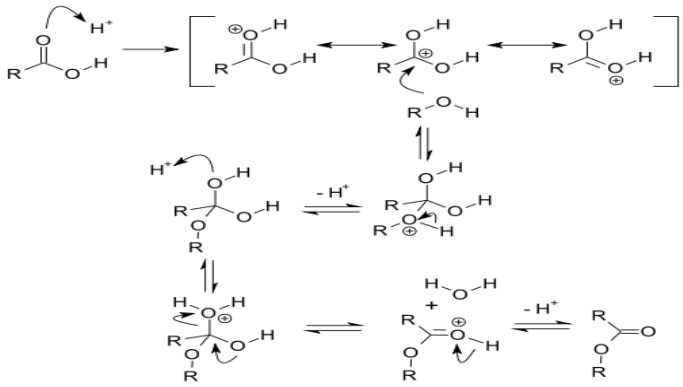


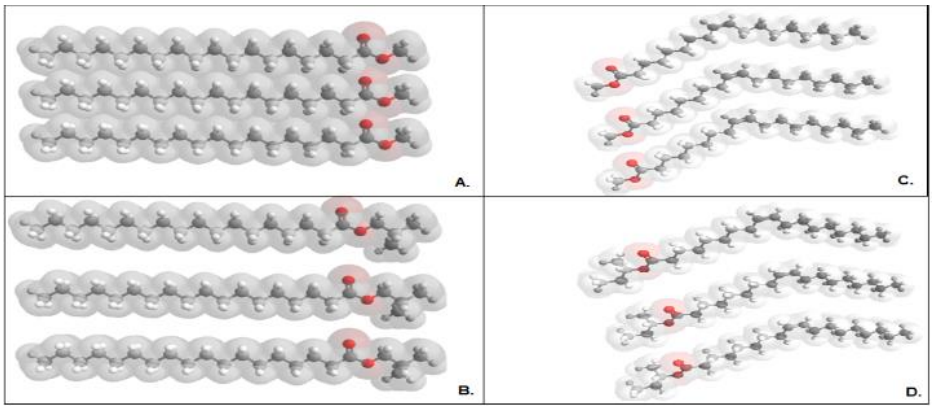
Tabla 4-3: Propiedades de flujo en frio de los ésteres alquílicos producidos.

Éster		Punto de Cristalización			Viscosidad cinemática a 40°C	Densidad a 20°C
Carboxilato	Alcohol	Punto de nube (°C)	Punto de fluidez (°C)	DSC (ºC)		
Palmitato de	metilo	24	22	-	4.531	0.8612
	etilo	21	20	-	4.992	0.8573
	isopropilo	12	10	13.55	5.508	0.8549
	isobutilo	11	10	10.11	5.832	0.8570
Iso-palmitato de	isobutilo	9	8	7.68	5.432	0.8632
Estereato de	metilo	36	34	-	6.113	0.8645
	etilo	31	31	-	5.996	0.8540
	isopropilo	27	25	24.67	6.435	0.8879
	isobutilo	26	24	23.43	7.342	0.8361
Iso-estereato de	isobutilo	20	18	18.65	7.562	0.8624
Oleato de	metilo	-23	-25	-	4.186	0.8721
	etilo	-26	-29	-	4.771	0.8751
	isopropilo	-40	-48	-47.21	5.625	0.8844
	isobutilo	-38	-41	<-60	5.780	0.8657
Iso-Oleato de	isobutilo	-40	-52	<-41	5.203	0.8557

La Tabla 4-3 presenta los resultados obtenidos para la densidad, viscosidad, punto de nube y punto de fluidez. Se encontró que el isobutanol es el alcohol que tiene un efecto más pronunciado sobre las propiedades de flujo en frio, incluso frente al isopropanol, tal como lo demostró el análisis de calorimetría diferencial de barrido que se observa en el Anexo A, disminuyendo entre 13 y 20°C el punto de fluidez y el punto de nube en los ésteres producidos a partir de los tres ácidos grasos con respecto a los ésteres metílicos, disminuyendo el punto de nube con respecto a los ésteres metílicos de 24 a 11°C para el caso del ácido palmítico, de 36 a 26°C para el caso del ácido esteárico y de -23°C a -38 °C para el ácido oleico. Para el caso del punto de fluidez la disminución fue de 22 a 10°C para el caso del ácido palmítico, de 34 a 24°C para el caso del ácido esteárico y de -25°C a -41 °C para el ácido oleico. En el caso de los ésteres isobutílicos producidos desde los productos de la reacción de hidroisomerización se logró disminuir las propiedades de flujo en frío disminuyendo el punto de nube con respecto a los ésteres metílicos 15°C para el caso del ácido palmítico, 26°C para el caso del ácido esteárico y 17°C para el ácido oleico.

Al analizar los valores obtenidos para los puntos de nube y fluidez es posible observar que al aumentar el número de carbonos del alcóxido disminuyen significativamente las temperaturas de solidificación expresados en estos dos valores, lo cual se puede explicar a partir del hecho de que el mayor tamaño del alcóxido evitan las interacciones tipo fuerzas de Van der Waals mediante impedimento estérico, lo cual evita que las moléculas se organicen durante la nucleación y anula la formación de los cristales al evitar el acercamiento intermolecular de acuerdo a lo que se observa en la figura 4-3.

Figura 4-3: Representación del acercamiento intermolecular para la formación de cristales. A. Estereato de metilo. B. Estereato de Isobutilo. C. Oleato de metilo D. Oleato de Isobutilo.



Al analizar los puntos de nube y fluidez de los ésteres obtenidos a partir de los diferentes ácidos (Figura 4-3 A y C), se puede corroborar que dichos valores aumentan a medida que el número de carbonos del ácido graso aumenta (48), mientras que disminuye drásticamente con la presencia de dobles enlaces que pliegan la estructura del ácido

graso evitando la organización de las moléculas en la nucleación de los cristales iniciales (211).

Por otra parte, la presencia de pequeñas cantidades de otros ácidos como impurezas sobre los reactivos ha demostrado tener efectos significativos sobre las propiedades de flujo en frio. Así mismo cabe anotar que a medida que se presenta una mayor pureza de éster alquílico, es menor la diferencia entre los puntos de nube y fluidez, mientras que otros ácidos grasos presentes como componentes minoritarios como los ácidos sebácico y el mirístico, en el caso de los ácidos grasos saturados, y los ácidos laurico, linoleíco y linolénico en el caso del ácido graso insaturado (oleico) generan una disminución en los valores de punto de nube y punto de fluidez en la mezcla de ésteres.

Por otro lado, al evaluar la viscosidad de las muestras se observa que dicha propiedad aumenta significativamente al aumentar el número de carbonos del alcóxido debido al mayor número de interacciones de tipo hidrofóbico que incrementa la cohesión intermolecular y genera una mayor oposición a las deformaciones tangenciales. Por otro lado, hay que observar que con la presencia de ácidos grasos aumenta significativamente la viscosidad con respecto a la reportada para la sustancia, dado que estos presentan interacciones tipo puentes de hidrógeno que aumentan la cohesión. De igual forma se observa que los ésteres que provienen de ácidos grasos de mayor peso molecular presentan una mayor viscosidad. En cuanto a la densidad se observa que disminuye a medida que el peso molecular del alcóxido aumenta. Los ácidos grasos con dobles enlaces presentan una mayor densidad debido a que presentan interacciones por los dobles enlaces.

4.4 Conclusiones

Al evaluar la reacción de esterificación acida se corroboró que el rendimiento disminuye a medida que aumenta el número de carbonos del alcohol. Al evaluar las propiedades de punto de nube y punto de fluidez, se encontraron algunas diferencias con los valores reportados en literatura, debidas principalmente a impurezas en los ácidos grasos de partida. Se logra concluir que el isobutanol es el alcohol que tiene un efecto más pronunciado sobre las propiedades de flujo en frio, disminuyendo el punto de nube con respecto a los ésteres metílicos 13°C para el caso del ácido palmítico (24 a 11°C), 20°C para el caso del ácido esteárico (36 a 26°C) y 15 °C para el ácido oleico (-23 a -38°C). En el caso de los ésteres isobutílicos producidos desde los productos de la reacción de hidroisomerización se logró disminuir las propiedades de flujo en frío disminuyendo el punto de nube con respecto a los ésteres metílicos 15°C para el caso del ácido palmítico (24 a 9°C), 26°C para el caso del ácido esteárico (36 a 20°C) y 17°C para el ácido oleico (-23 a -40°C).

5. Efecto del éster isobutílico isomerizado como aditivo sobre el biodiesel de palma

5.1 Antecedentes

Teniendo en cuenta que se lograron mejorar las propiedades de flujo en frio de los ésteres que componen el biodiesel de palma a través de la reacción de hidroisomerización y esterificación ácida con isobutanol, se debe buscar la implementación de su uso en el biodiesel. De acuerdo a algunos estudios de Ngo y colaboradores (198; 212), en los cuales se llevó a cabo la simulación del proceso en un sistema CSTR las etapas de tratamiento del catalizador, isomerización y purificación del producto, la obtención de los ésteres metílicos ramificados directamente del aceite de palma en el proceso de producción de biodiesel es demasiado costoso para ser económicamente competitivo.

Por otro lado, Dunn y colaboradores (213) demostraron que el uso de ésteres metílicos de ácidos grasos ramificados como aditivos en concentraciones entre el 17 y el 39% mejoraron el punto de nube y el punto de fluidez en biodiesel de canola, palma y soya, siendo esta una alternativa para el uso de los ésteres ramificados sin la necesidad de modificar los procesos de producción de biodiesel.

Con el fin de verificar que los ésteres isobutílicos de los ácidos grasos ramificados producidos en el capítulo anterior (ver capítulo 4) mejoran las propiedades de flujo en frío al usarlos como aditivos sobre el biodiesel de palma en concentraciones menores que los ésteres metílicos ramificados, en este capítulo se planteó el uso de estos ésteres isobutílicos en concentraciones de 5, 10, 20 y 35% sobre biodiesel de oleína de palma previamente caracterizado.

5.2 Materiales y Métodos.

La preparación de las muestras de biodiesel con los ésteres isobutílicos de ácidos grasos lineales y ramificados de acuerdo a la siguiente metodología: se pesaron 0.5 g, 1.0 g, 2.0 g y 3.5 g del éster isobutílico y se agregaban en 9.5 g, 9.0 g, 8.0 g y 6.5 g de biodiesel de oleína de palma respectivamente. Sobre cada muestra con aditivo se realizaron las determinaciones del punto de nube y el punto de fluidez de acuerdo a las Normas ASTM D2500 y ASTM D97 respectivamente.

5.3 Resultados y Discusión.

Se realizó la determinación del punto de nube y punto de fluidez para cada una de las muestras con aditivo, información la cual esta resumida en la Tabla 5-1. Se encontró que los ésteres isobutílicos presentaban un efecto como aditivo, disminuyendo en el caso del oleato de isobutilo en cinco y tres grados Celsius el punto de nube y el punto de fluidez respectivamente. Por otro lado, con los ésteres isobutílicos del ácido oleico isomerizado se lograron reducir los valores punto de nube y punto de fluidez en seis y cuatro grados Celsius.

Tabla 5-1: Resultados del uso de los ésteres isobutílicos de ácidos grasos como aditivos para el mejoramiento de las propiedades del flujo en frio del biodiesel de oleína de palma

Éster isobutílico		**Punto de Nube (ºC)**				**Punto de Fluidez (ºC)**			
		Original: 10°C				**Original: 7°C**			
		5%	**10%**	**20%**	**35%**	**5%**	**10%**	**20%**	**35%**
Palmitato	**Lineal**	9	8	8	8	7	6	6	6
	Isomerizado	9	8	8	7	7	6	5	5
Estereato	**Lineal**	9	8	10	12	7	6	7	9
	Isomerizado	9	8	7	9	7	6	6	8
Oleato	**Lineal**	9	8	6	5	6	5	4	4
	Isomerizado	8	6	5	4	6	5	4	3

Al observar el comportamiento de dichos ésteres se encontró que solo presentan comportamiento como aditivo, es decir que generen un impedimento estérico que evite la formación de los cristales de los ésteres metílicos, solo en concentraciones inferiores al 10 %, mientras que en concentraciones superiores al 10% conducen el valor de punto de nube o fluidez a su propio punto de congelamiento.

5.4 Conclusiones.

Mediante el uso de ésteres isobutílicos no isomerizados se lograron reducir los valores punto de nube y punto de fluidez en 5 (10 a 5°C) y 3 ºC (7 a 4°C), con el oleato de isobutilo, el mejor de los aditivos de este tipo. En el caso de los ésteres isobutílicos isomerizados se lograron reducir los valores punto de nube y punto de fluidez en 6 (10 a 4°C) y 4 ºC (7 a 3°C) con el iso-oleato de isobutilo. Por otro lado, se encontró que este tipo de aditivos solo presenta un comportamiento como aditivo en concentraciones inferiores al 10%, sin importar el ácido graso de origen, incluso si este tiene un punto de congelamiento superior al punto de nube y punto de fluidez del biodiesel.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

El biodiesel producido de aceites con altos contenidos de ácidos grasos saturados, como el caso del biodiesel de palma, presenta una alta estabilidad a la oxidación y alto poder de combustión, pero malas propiedades de flujo en frio; por lo cual, para mejorar sus propiedades se propuso la creación de grupos que generen impedimento estérico dentro de su estructura molecular mediante dos vías: ramificación de las estructuras de los ácidos graso mediante la reacción de hidroisomerización usando catalizadores ácidos mesoporosos y esterificación con alcoholes de mayor peso molecular.

Para llevar a cabo la reacción de hidroisomerización de los ácidos grasos, se desarrolló un catalizador teniendo en cuenta los análisis realizados sobre diferentes materiales catalíticos producidos a partir de zeolita ferrierita obtenidas mediante dos tratamientos de activación diferentes (cloruro de amonio 1,3 M y ácido clorhídrico 1,0 M), impregnación con soluciones de cloruro de tetraaminplatino (II) y reducción en atmósfera de hidrógeno, el cual fue evaluado en la reacción de hidroisomerización, mostrando tener resultados aceptables en dicha reacción, pero con presencia de impurezas. Mediante el análisis RMN se estableció que aparte de los ácidos grasos isomerizados, y ácidos grasos que no reaccionaron, se encontraban, productos con oxígenos en la estructura de la cadena alifática, como los ácidos grasos con hidroxilos en la cadena como subproductos.

Al evaluar la reacción de esterificación acida se corroboró que el rendimiento disminuye a medida que aumenta el número de carbonos del alcohol. Al evaluar las propiedades de punto de nube y punto de fluidez, así como su densidad y viscosidad, se encontraron algunas diferencias con los valores reportados en literatura, debidas principalmente a impurezas en los ácidos grasos de partida. Se logra concluir que el isobutanol es el alcohol que tiene un efecto más pronunciado sobre las propiedades de flujo en frio, disminuyendo el punto de nube con respecto a los ésteres metílicos 13°C para el caso del ácido palmítico (24 a 11°C), 20°C para el caso del ácido esteárico (36 a 26°C) y 15 °C para el ácido oleico (-23 a -38°C). En el caso de los ésteres isobutílicos producidos desde

los productos de la reacción de hidroisomerización se logró disminuir las propiedades de flujo en frío disminuyendo el punto de nube con respecto a los ésteres metílicos 15°C para el caso del ácido palmítico (24 a 9°C), 26°C para el caso del ácido esteárico (36 a 20°C) y 17 °C para el ácido oleico (-23 a -40°C).

Mediante el uso de ésteres isobutílicos no isomerizados se lograron reducir los valores punto de nube y punto de fluidez en 5 (10 a 5°C) y 3 ºC (7 a 4°C), con el oleato de isobutilo, el mejor de los aditivos de este tipo. En el caso de los ésteres isobutílicos isomerizados se lograron reducir los valores punto de nube y punto de fluidez en 6 (10 a 4°C) y 4 ºC (7 a 3°C) con el iso-oleato de isobutilo. Por otro lado, se encontró que este tipo de aditivos solo presenta un comportamiento como aditivo en concentraciones inferiores al 10%, sin importar el ácido graso de origen, incluso si este tiene un punto de congelamiento superior al punto de nube y punto de fluidez del biodiesel.

6.2 Recomendaciones

Se recomienda optimizar las condiciones experimentales de la reacción de hidroisomerización, especialmente de temperatura y presión, así como el uso de aditivos con el fin de optimizar la selectividad hacia la producción de ácidos grasos ramificados y desarrollar un método cromatográfico apropiado para evaluar los productos de este tipo de reacciones.

A. Anexo: Calorimetría Diferencial de Barrido de Ésteres de los Ácidos Palmítico, Esteárico y Oleico.

Considerando que los ésteres derivados del alcohol isopropílico y del alcohol isobutílico de los ácidos palmítico, esteárico y oleico tienen valores de punto de nube y punto de fluidez tan cercanos, y que no se encontraron datos en literatura del punto de fusión de los mismos, se realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) con el fin de corroborar el valor del punto de fusión y el punto de cristalización, así como los valores de entalpia de estos procesos.

A.1 Ésteres Isopropílicos e Isobutílicos de los ácidos Palmítico, Esteárico y Oleico

La metodología llevada a cabo fue la siguiente: Entre 6 y 10 mg de cada muestra se puso en un porta-muestras de aluminio de 40 µL. El barrido se realizó bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL/min con el siguiente programa de temperatura: se mantuvo a -60°C por cinco minutos, posteriormente se calentó a 10°C/min hasta 60°C y se mantuvo por dos minutos para finalmente enfriar a 10°C/min hasta -60°C. Los resultados fueron procesados con el software del equipo mettler Toledo STARe Thermal Analysis Software.

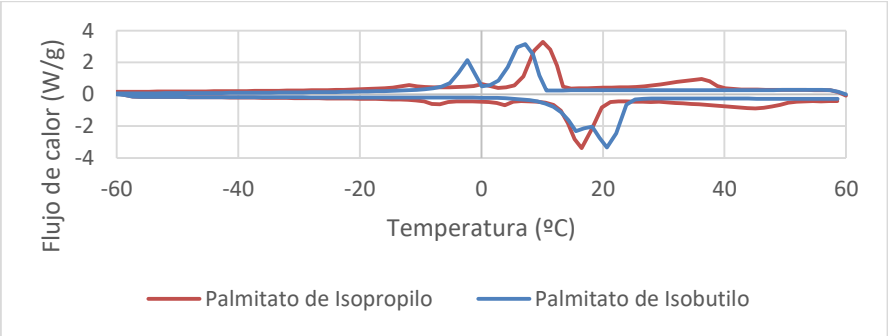
Los resultados del análisis DSC se detallan a continuación. La asignación del éster principal corresponde en cada figura al pico de mayor intensidad, tomando la temperatura de comienzo (onset) del pico como temperatura de cristalización (pico superior) y fusión (pico inferior) (214), y el valor de la integral dividida sobre la masa de la muestra para determinar la entalpia de fusión o cristalización. En la Tabla A-1 se resumen los valores de temperatura de cristalización y fusión y las entalpias asociadas a cada proceso para cada uno de los ésteres estudiados.

Tabla A-1: Temperaturas y entalpias de cristalización y de fusión para los ésteres Isopropílicos e isobutílicos.

Éster	Cristalización		Fusión	
	P. Cris (°C)	ΔH_{Cris} (J/g)	P. Fus (°C)	ΔH_{Fus} (J/g)
Palmitato de isopropilo	13.55	79.95	12.91	-75.83
Palmitato de isobutilo	10.11	82.84	13.47	-56.11
Estereato de isopropilo	24.67	72.17	24.15	-70.75
Estereato de isobutilo	23.43	126.64	28.31	-201.57
Oleato de isopropilo	<-65ºC	N.D.	-55.24	N.D.
Oleato de isobutilo	<-65ºC	N.D.	-58.39	N.D.

En la figura A1 se puede observar el análisis DSC de los palmitatos isopropílicos e isobutílicos. En el análisis del palmitato de isopropilo se identifican cuatro picos de cristalización y fusión que presentan histéresis, asociadas a cuatro sustancias diferentes. El pico principal, el de mayor intensidad, se identifica como el palmitato de isopropilo tanto para el caso de la cristalización como para el de la fusión. Entre la temperatura de cristalización y la de fusión se presenta una histéresis en donde el valor del punto de fusión es menor al de punto de cristalización inverso a lo comúnmente reportado (218). Para el caso del palmitato de isobutilo, aunque esta presenta menor número de impurezas, la impureza se presenta en mayor proporción y cerca de los picos correspondientes al éster principal, a tal punto que presenta solapamiento en el proceso de fusión, lo cual evita que se pueda reportar de manera adecuada el área bajo la curva de dicho proceso. Se puede observar que el palmitato de isobutilo presenta un mejor comportamiento a bajas temperaturas.

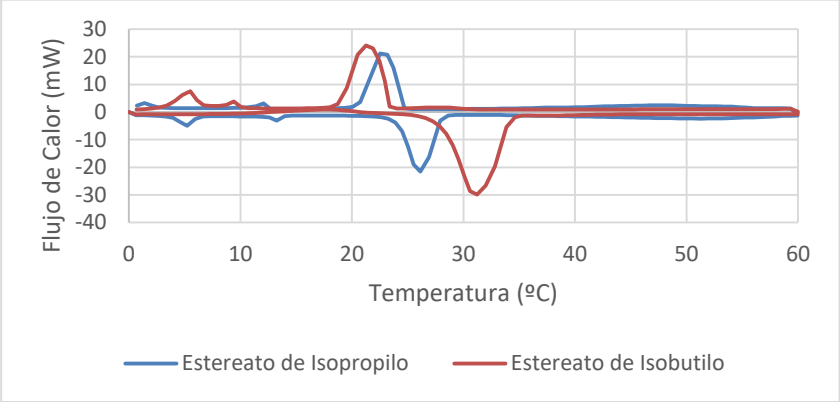
Figura A 1. Curvas de cristalización y fusión para los palmitatos de isopropilo e isobutilo.



Por otra parte, en la figura A2 se puede observar el análisis DSC de los estereatos isopropílicos e isobutílicos. En el análisis del estereato de isopropilo se identifican tres picos de cristalización y fusión que presentan histéresis, asociadas a tres sustancias

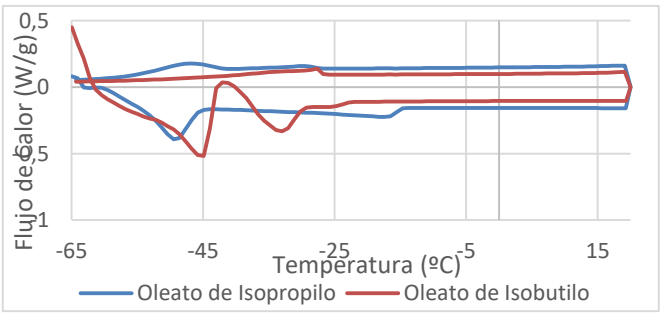
diferentes. El pico principal, el de mayor intensidad, se identifica como el estereato de isopropilo tanto para el caso de la cristalización como para el de la fusión. Entre la temperatura de cristalización y la de fusión se presenta una histéresis en donde el valor del punto de fusión es menor al de punto de cristalización inverso a lo comúnmente reportado (218), igual que en el caso del palmitato de isopropilo, por lo que se puede presumir que este comportamiento de debe al isopropilo. Para el caso del estereato de isobutilo, aunque esta presenta el mismo número de impurezas de impurezas, por lo que se presumen que estas se presentan en el ácido esteárico de partida. Se puede observar que el estereato de isobutilo presenta un mejor comportamiento de cristalización, pero mayo punto de fusión que el estereato de isopropilo.

Figura A 2. Curvas de cristalización y fusión para los Estereatos de isopropilo e isobutilo.



Finalmente, en la figura A3 se puede observar el análisis DSC de los estereatos isopropílicos e isobutílicos. Estos, bajo las mismas condiciones experimentales los resultados de los oleatos inferiores y totalmente diferentes a los de los ésteres saturados y los resultados de otros trabajos similares, por lo cual estos datos solo van a ser tenidos en cuenta para determinar los valores de fusión, pero no para calcular las entalpias correspondientes. Observando que el punto de fusión del éster isobutílico es menor al del éster isopropílico y debido a los resultados observados en los ésteres anteriores, se determina que el oleato de isobutilo presenta mejores propiedades de flujo en frío, pero no se puede llegar a concluir esto.

Figura A 3 Curvas de cristalización y fusión para los Oleatos de isopropilo e isobutilo.



Bibliografía

1. British Petroleum. *BP Statistical Review of World Energy 2015.* Londres : s.n., 2015.

2. ExxonMobil. *The Outlook for Energy: AView to 2040.* Irving : s.n., 2015.

3. *Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous catalysis.* Anwar, A. y Garforth, A. 2016, Fuel, Vol. 173, págs. 189-208.

4. *Review of biodiesel composition, properties, and specifications.* Hoekman, S.K., y otros. 16, 2012, Renewable and Sustainable Energy Reviews, págs. 143-169.

5. *Biodiesel Production, Properties, and Feedstocks.* Mooser, B.R. 3, 2009, In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant, Vol. 45.

6. *A Review of Current Technology for Biodiesel Production: State of the Art.* Aransiola, E. F., y otros. 2014, Biomass and Bioenergy, págs. 276-297.

7. *Rational Design of Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis.* Wilson, K. y Lee, A.F. 2012, Catalysis Science & TEchnology, Vol. 2, págs. 884-897.

8. *Catalytic Transformations of Methyl Oleate and Biodiesel Over Mesoporous Gallium-niobium Oxides.* Macias, E.E., y otros. 2011, Catalysis Communications, Vol. 12, págs. 644-650.

9. *Recent Developments for Biodiesel Production by Ultrasonic Assist Transesterification Using Different Heterogeneous Catalyst: A Review.* Ramachandran, K., y otros. 2013, Renewable and Sustainable Reviews, Vol. 22, págs. 410-418.

10. *Impact of alcohol on biodiesel production and properties.* Verma, P., Sharma, M. P. y Dwivedi, G. 2016, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 56, págs. 319–333 .

11. *Advancements in development and characterization of biodiesel: A review.* Sharma, Y.C., Singh, B. y Upadhyay, S.N. 2008, Fuel, Vol. 87, págs. 2355-2373.

12. *Biotechnological preparation of biodiesel and its high-valued derivatives: A review.* Yan, Y., y otros. 2014, Applied Energy, Vol. 113, págs. 1614–1631.

13. *Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalyst.* Konwar, L. J., Boro, J. y Deka, D. 2014, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 29, págs. 546-564.

14. *Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review.* Borges, M.E. y Díaz, L. 2012, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, págs. 2839-2849.

15. *Biodiesel from vegetable oils.* Issariyakul, Titipong y Dalai , Ajay K. 31, 2014, Renewable and Sustainable Energy Reviews, págs. 446-471.

16. *Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production.* Khan, T. M. Y., y otros. 37, 2014, Renewable and Sustainable Energy Reviews, págs. 840–851.

17. *Biodiesel production from non-edible plant oils.* Banković-Ilić, I. B., Stamenković, O. S. y Veljković, V. B. 6, 2012, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, págs. 3621–3647.

18. *A review of biodiesel production from Jatropha curcas L. oil.* Koh, M. Y., Mohd, T. I. y Ghazi. 5, 2011, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, págs. 2240-2251.

19. *Sustainability of biodiesel production as vehicular fuel in Indian perspective.* Lohan, Shiv Kumar, y otros. 2013, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 25, págs. 251-259.

20. *Transesterification Reaction of Waste Cooking Oil and Chicken Fat by Homogeneous Catalysis.* Contreras Andrade, Ignacio, y otros. 2014, Journal of Chemical and Chemical Engineering, Vol. 8, págs. 736-743.

21. *Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil.* Yaakob, Z., y otros. 2013, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 18, págs. 184–193.

22. *Review of evolution , technology and sustainability assessments of biofuel production.* Hui, W., Hassim, M. H. y Ng, D. K. S. 2014, Journal of Cleaner Production, Vol. 71, págs. 11–29.

23. *Production of biodiesel: A technical review.* Shahid, E M y Jamal, Y. 9, 2011, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, págs. 4732–4745.

24. *Modelling production cost scenarios for biofuels and fossil fuels in Europe.* Festel, G., y otros. 2014, Journal of Cleaner Production, Vol. 66, págs. 242-253.

25. *Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel – Part 1: selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies.* Bhuiya, M.M.K., y otros. 2016, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 55, págs. 1109-1128.

26. *The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review.* Atadashi, I. M., y otros. 5, 2012, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, págs. 3456–3470.

27. *Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production.* Marchetti, J. M., Miguel, V. U. y Errazu, a. F. 8, 2008, Fuel Processing Technology, , Vol. 89, págs. 740–748.

28. *Biodiesel resources and production technologies – A review.* Salvi, B. L. y Panwar, N. L. 6, 2012, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, págs. 3680–3689.

29. *Impact of cold flow properties of Biodiesel on engine performance.* Dwivedi, G. y Sharma, M. P. 31, 2014, Renewable and Sustainable Energy Reviews, págs. 650-656.

30. *Biodiesel properties and automotive system compatibility issues.* Sorate, K. A. y Bhale, P. V. 2015, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 41, págs. 777–798 .

31. *Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel – Part 2: Properties, performance and emission characteristics.* Bhuiya, M.M.K., y otros. 2016, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 55, págs. 1129-1146.

32. *Efecto de la proporción de mezclas biodiesel/petrodiesel en el desempeño mecánico-ambiental de motores.* Flórez-Montoya, A. A. y Rojas, A.F. 2, 2009, Ingenieria y Competitividad, Vol. 11, págs. 63-78.

33. *A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil.* Talebian-Kiakalaieh, Amin, N.A.S. y Mazaheri, H. 2013, Applied Energy, Vol. 104, págs. 683-710.

34. *Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends.* Benjumea, P., Agudelo, J. y Agudelo, A. 2008, Fuel, págs. 2069-2075.

35. *Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review.* Jakeria, M. R., Fazal, M.A. y Haseeb, A.S.M.A. 30, 2014, Renewable and Sustainable Energy Reviews, págs. 154-163.

36. *Cold Flow Behaviour of Biodiesel-A Review.* Dwivedi, G. y Sharma, M. P. 4, 2013, Intenational journal of renewable energy research, Vol. 3.

37. *A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation.* Giakoumis, E. G. 2013, Renewable Energy, 50, 858–878. , Vol. 50, págs. 858-878.

38. *A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry.* Knothe, G. y Dunn, R. O. 2009, Journal of American Chemical Society, Vol. 86, págs. 843-856.

39. *Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage.* Na-Ranong, D. y Kitchaiya, P. 2014, Fuel, Vol. 122, págs. 287-293.

40. *Formation of Insolubles in Palm Oil-, Yellow Grease-, and Soybean Oil-Based Biodiesel Blends After Cold Soaking at 4 °C. .* Tang, H., y otros. 12, 2008, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 85, págs. 1173–1182.

41. *Characterization of insoluble material isolated from Colombian palm oil biodiesel.* Plata, Vladimir, y otros. 2015, Biomass and Bioenergy, Vol. 74, págs. 6-14.

42. *Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel.* Dunn, R. O. 35, 2009, Progress in Energy and Combustion Science, págs. 481-489.

43. *Cold flow properties of fatty esters.* Kleinova, A., y otros. 85, 2007, IChemE's journal - Process Safety and Environmental Protection (PSEP), págs. 390-395.

44. *Selection of potential oils for biodiesel production.* Kumar, M. y Sharma, M. P. 2016, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 56, págs. 1129-1138.

45. American Standard Testing Materials. *ASTM D2500-11 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleoum Products.* West Conshohocken : ASTM International, 2011.

46. —. *ASTM D97-12 Standard test method for pour point of petroleum products.* West Conshohocken : s.n., 2012.

47. —. *ASTM D6371-05 Standar Test Method for Cold Filter Plugging Point of diesel and heating fuels.* West Conshohocken : s.n., 2005.

48. *Improving the low temperature properties of biodiesel: Methods and consequences.* Smith, P. C., y otros. 35, 2010, Renewable Energy, págs. 1145-1151.

49. *Development of low-temperatures properties on biodiesel fuel: a review.* Liu, Guangrui. 10, 2015, International Journal of Energy Research, Vol. 39, págs. 1295-1310.

50. *Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters.* Rodrigues, J., y otros. 4, 2006, Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters, Vol. 83, págs. 353-357.

51. Gunstone, F. *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses.* s.l. : Wiley, 2009.

52. *Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition.* Imahara, H., Minami, E. y Saka, S. 2006, Fuel, Vol. 85, págs. 1666–70.

53. *A review of the effect of the composition of biodiesel on NOx emission, oxidative stability and cold flow properties.* Lanjekar, R.D. y Deshmukh, D. 2016, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 54, págs. 1401-1411.

54. *Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties.* Serrano, M., y otros. 65, 2014, Energy, págs. 110-115.

55. *Impact of fatty ester composition on low temperature properties of biodiesel-petroleum diesel blends.* Moser, B.R. 115, 2014, Fuel, págs. 500-506.

56. *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.* Knothe, G. 2005, Fuel Process Technol, Vol. 86, págs. 1059–1070.

57. *Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel).* Dunn, R. O. 2005, Fuel Processing Technology, Vol. 86, págs. 1071-1085.

58. *Stability of biodiesel, its improvement and the effect of antioxidant treated blends on engine performance and emission.* Rashed, M. M., y otros. 2015, RSC Advances, Vol. 5, págs. 36240-36261.

59. *The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review.* Zuleta, E.C., y otros. 12, 2012, Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 23, págs. 2159-2175.

60. *Oxidation stability of blends of jatropha biodiesel with diesel.* Jain, S. y Sharma, M.P. 2011, Fuel, Vol. 90, págs. 3014-3020.

61. *DSC studies to evaluate the impact of bio-oil on cold flow properties and oxidation stability of bio-diesel.* Perez, M. G., y otros. 2010, Bioresource technology, Vol. 101, págs. 6219-6224.

62. *Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. .* Chen, Y-H. y Luo, Y-M. 2011, Fuel Processing technology, Vol. 92, págs. 1387-1393.

63. American Standard Testing and Materials . *Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR).* West Conshohocken : ASTM International, 2011. ASTM D6079-11.

64. *Alternate and low sulphur fuel options: boundary lubrication performance and potential problems.* Wain, K.S., y otros. 3, 2005, Tribology International, Vol. 38, págs. 313-319.

65. *Compatibility of biodiesels and their blends with typical rubbers and copperish metals.* Hu, Z., y otros. 2010, SAE SAE Technical Paper.

66. *A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition.* Singh, B. , Korstad, J. y Sharma, Y. C. . 5, 2012, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, págs. 3401–3408.

67. *Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties.* Refaat, a. a. 4, 2009, International Journal of Environmental Science & Technology, Vol. 6, págs. 677–694.

68. *Characterization of Precipitate Formed Above and Below the Cloud Point of Palm Oil Biodiesel.* Mendoza, Liliana, y otros. 2015, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, Vol. 43, págs. 475-480.

69. British Petroleum. *BP Statistical Review of World Energy 2014.* Londres : s.n., 2014.

70. Unidad de Planeación Minero Energética. *Cadena del Petroleo 2013.* Bogotá D.C. : UPME, 2013.

71. —. *Biocombustibles en Colombia.* Bogotá D.C. : UPME, 2009.

72. *A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel.* Mekhilef, S., Siga, S. y Saidur, R. 4, 2011, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, págs. 1937–1949.

73. Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. *La agroindustria de la palma de aceite en Colombia y en el mundo 2007 - 2011.* 2012.

74. —. *Balance económico del sector palmero colombiano en el segundo trimestre de 2013.* 2013.

75. —. *Boletin Estadístico Mensual del Sector Palmero. Febrero 2014.* 2014.

76. Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. *Cifras Informativas del Sector Biocombustibles. Biodiesel de Palma de Aceite.* 2015.

77. *Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas.* Wood, D. A., Nwaoha, C. y Towler, B. F. 9, 2012, Journal of Natural Gas Science and Engineering, págs. 196-208.

78. Reaume, S.J. *Cold Flow Improvements to Biodiesel through the use of Heterogeneous Catalytic Skeletal Isomerization.* Vancouver : The University of British Columbia, 2013.

79. Carey, F., Sundburg, R. *Advanced organic chemistry: Structure and mechanisms.* 5°. s.l. : Springer Science and Business Media LLC, 2007.

80. *Biodiesel production and performance evaluation of coconut, palm and their combined blend with diesel in a single-cylinder diesel engine.* Abibullah, M., y otros. 2014, Energy Conversion and Management, Vol. 87, págs. 250-257.

81. *Effect of blend on the properties, performance and emission of palm kernel oil biodiesel.* Igbokwe, Johnson O, Nwfo, O C y Nwaiwu, C f. 1-2, 2015, Biofuels, Vol. 6.

82. *Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties.* Ramos, M. J., y otros. 1, 2009, Bioresource Technology, Vol. 100, págs. 261-268.

83. *Analysis of blended fuel properties and engine performance with palm biodiesel–diesel blended fuel.* Ali, Obed M, y otros. 2016, Renewable Energy, Vol. 86, págs. 59-67.

84. *Experimental study and empirical correlation development of fuel properties of waste cooking palm biodiesel and its diesel blends at elevated temperatures.* Fahd, M.E.A., y otros. 2014, Renewable Energy, Vol. 68, págs. 282–288.

85. *A Review on Prediction of Properties of Biodiesel and Blends of Biodiesel .* Saxena, P., Jawale, S. y Joshipura, M. H. 2013, Procedia Engineering, Vol. 51, págs. 395-402.

86. *Influence of biodiesel blending on physicochemical properties and importance of mathematical model for predicting the properties of biodiesel blend.* Wakil, M A, y otros. 2015, Energy Conversion and Management , Vol. 94, págs. 51-67.

87. Duffield, J., y otros. *U.S. Biodiesel Development: New Markets for Conventional and Genetically Modified Agricultural Fats and Oils.* Economic Research Service, United States Department of Agriculture. s.l. : Agricultural Economic Report, 1998.

88. *Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and mixtures. Influence of methyl esters distribution.* Martinez, G., y otros. 2014, Biomass and Bioenergy. Article in press.

89. *Multiple response optimization of vegetable oils fatty acid composition to improve biodiesel physical properties.* Pinzi, S., y otros. 15, 2011, Bioresource Technology, Vol. 102, págs. 7280-8.

90. *Cold flow properties of biodiesel: a guide to getting an accurate analysis.* Dunn, R. O. 1-2, 2015, Biofuels , Vol. 6.

91. *Cold flow and fuel properties of methyl oleate and palm-oil methyl ester blends.* Hasan A., Mohamad A, y otros. 15, 2015, Fuel, Vol. 160, págs. 238-244.

92. *Improvement of cold plugging point of biodiesel from alternative feedstocks.* Echim, C., Maes, J. y De Greyt, W. 93, 2012, Fuel, págs. 642-648.

93. *Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties.* Park, J.Y., y otros. 5, 2008, Bioresource Technology, Vol. 99, págs. 1196-1203.

94. *Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends.* Zuleta, E.C., Rios, L.A. y Benjumea, P.N. 102, 2012, Fuel Processing Technology, págs. 96-101.

95. *Fuel property enhancement of biodiesel fuels from common and alternative feedstocks via complementary blending.* Moser, B. R. 2016, Renewable Energy, Vol. 85, págs. 819-825.

96. *Basic properties of crude rubber seed oil and crude palm oil blend as a potential feedstock for biodiesel production with enhanced cold flow characteristics.* Yusup, S. y Khan, M. 10, 2010, Biomass and Bioenergy, Vol. 34, págs. 1523–1526.

97. *Improving the cold flow properties of biodiesel from waste cooking oil by surfactants and detergent fractionation.* Wang, Y., y otros. 90, 2011, Fuel, págs. 1036-1040.

98. *Crystallization fractionation of palm oil biodiesel as an alternative for improving its cold flow properties.* Benavides, A. Y., Benjumea, P. N. y Agudelo, J. R. 2008, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, Vol. 43, págs. 7-17.

99. *Effect of fractional winterization of beef tallow biodiesel on the cold flow properties and viscosity.* Doğan, T.H. y Temur, H. 108, 2013, Fuel, págs. 793-796.

100. *Investigation of Cold Flow Properties of Waste Cooking Biodiesel.* Dewivedi, G y Sharma, M P. 3, 2016, Journal of Clean Energy Technologies, Vol. 4, págs. 205-208.

101. Gunstone, F. D. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses.* 2. Oxford : Blackwell Publishing CRC Press, 2011.

102. *Thermal decomposition of biodiesel fuels produced from rapeseed, jatropha, and coffee oils with different alcohols.* Todaka, M., y otros. 3, 2013, Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 113, págs. 1355–1361.

103. *The addition of alkoxy side-chains to biodiesel and the impact on flow properties.* Smith, P. C., y otros. 11, 2010, Fuel, Vol. 59, págs. 3517–3522.

104. *Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester.* Knothe, G., Matheaus, A. C. y Ryan, T. W. 8, 2003, Fuel, Vol. 82, págs. 971–975.

105. *Comparison of the properties of special biofuels from palm oil and its fractions synthesized with various alcohols.* Cardoso, C. C., y otros. 2014, Fuel, Vol. 135, págs. 406-412.

106. *Cold flow properties of palm oil biodiesel.* Benjumea, P. N., Agudelo, J. R. y Rios, L.A. 2007, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, Vol. 42, págs. 94-104.

107. *Use of Branched-Chain Esters to Reduce the Crystallization Temperature of Biodiesel.* Lee, I., Johnson, L. A. y & Hammond, E. G. 10, 1995, JAOCS, Vol. 72, págs. 1155-1160.

108. *Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow properties.* Bouaid, A., y otros. 238, 2014, Chemical Engineering Journal, págs. 234-241.

109. *Catalytic hydrogenation of C=C and C=O in unsaturated fatty acid methyl esters.* Hu, C., y otros. 8, 2014, Catalysis Science & Technology, 4(8), 2427, Vol. 4, págs. 2427-44.

110. *Effect of parcial hidrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters.* Wadumesthrige, K., Salley, S.O. y Simon Ng, K.Y. 90, 2009, Fuel Processing Technology, págs. 1292- 1299.

111. *Metal/bromide autoxidation of triglycerides for the preparation of FAMES to improve the cold-flow characteristics of biodiesel.* Hung, P., y otros. 2014, Catalysis Today, Vol. 233, págs. 162–168.

112. *The thermal cracking of canola and soybean methyl esters: Improvement of cold flow properties.* Seames, W., y otros. 34, 2010, Biomass and Bioenergy, págs. 939-946.

113. *Partial hydrotermal oxidation of unsatured high molecular weight carboxylic acid for enhancing the cold flow properties of biodiesel fuel.* Jin, F., y otros. 89, 2010, Fuel, págs. 2488-2454.

114. *Diesters from Oleic Acid : Synthesis , Low Temperature Properties , and Oxidation Stability .* Moser, B. R., y otros. 2007, J Amer Oil Chem Soc, Vol. 84, págs. 675–680.

115. *Use of Isomerization and Hydroisomerization Reactions to Improve the Cold Flow Properties of Vegetable Oil Based Biodiesel.* Reaume, S. y Ellis, N. 2, 2013, Energies , Vol. 6, págs. 619–633.

116. *Synthesis of Palm Oil Based Trimethylolpropane Esters with Improved Pour Points.* Yunus, R., y otros. 2005, Ind. Eng. Chem. Res. , Vol. 44, págs. 8178–8183.

117. *Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel.* Sripada, P. K., Sharma, R. V y Dalai, A. K. 2013, Industrial Crops & Products, Vol. 50, págs. 95-103.

118. *Synthesis and oxidative stability of trimethylolpropane fatty acid triester as a biolubricant base oil from waste cooking oil.* Wang, E., y otros. 2014, Biomass and Bioenergy, Vol. 66, págs. 371–378.

119. *Heteropolyacid salts as self-separation and recyclable catalysts for transesterification of trimethylolpropane.* Li, K., y otros. 1-2, 2011, Applied Catalysis A, General, Vol. 392, págs. 233–237.

120. *The kinetics of epoxidation of trimethylolpropane ester.* Naidir, F., y otros. 2012, Eur. J. Lipid Sci. Technol, Vol. 114, págs. 816–822.

121. *Effects of additives on oxidation characteristics of palm oil- based trimethylolpropane ester in hydraulics applications.* Alias, N. H., y otros. 2009, Eur. J. Lipid Sci. Technol, Vol. 111, págs. 368-375.

122. *Application of response surface methodology (RSM) for optimizing the palm-based pentaerythritol ester synthesis. .* Atiqah, N., y otros. 2014, Industrial Crops & Products, Vol. 62, págs. 305-312.

123. *Synthesis and characterization of new esters of oleic acid and glycerol analogues as potential lubricants.* Marques, I., y otros. 2014 , Industrial Crops & Products, Vol. 62, págs. 453–459.

124. *Epoxidation of Castor Oil Fatty Acid Methyl Esters (COFAME) as a Lubricant base Stock Using Heterogeneous Ion-exchange Resin (IR-120) as a Catalyst.* Borugadda, V. B. y Goud, V. V. 2014, Energy Procedia, Vol. 54, págs. 75-84.

125. *Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation.* Leveneur, S., y otros. 8, 2014, Chemical Engineering Research and Design, 92(8), 1495–1502, Vol. 92, págs. 1495-1502.

126. *Epoxidation of waste used-oil biodiesel: Effect of reaction factors and its impact on the oxidative stability.* Kongyai, C., Chalermsinsuwan, B. y Hunsom, M. 2, 2012, Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 30, págs. 327–336.

127. *High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ.* Campanella, A., Fontanini, C. y Baltanás, M. A. 3, 2008, Chemical Engineering Journal, Vol. 144, págs. 466–475.

128. *Epoxidation of biodiesel with hydrogen peroxide over Ti-containing silicate catalysts.* Wilde, N., y otros. 2012, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 164, págs. 182–189.

129. *Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters in the Presence of SO3H-functional Brønsted Acidic Ionic Liquid as Catalyst.* Cai, S. y Wang, L. 1, 2011, Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 19, págs. 57–63.

130. *Ti / SiO 2 as a Nanosized Solid Catalyst for the Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters and Triglycerides.* Kumar, D. y Ali, A. 2012, Energy & Fuels, Vol. 26, págs. 2953–2961.

131. *Fatty acid derivatives and their use as CFPP additives in biodiesel.* De Torres, M., y otros. 3, 2011, Bioresource Technology, Vol. 102, págs. 2590–4.

132. *Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts.* Satyarthi, J. K. y Srinivas, D. 1-2, 2011, Applied Catalysis A: General, 401(1-2), 189–198, Vol. 401, págs. 189-198.

133. *Evaluation of several catalytic systems for the epoxidation of methyl oleate using H2O2 as oxidant.* De Torres, M., y otros. 1, 2012, Catalysis Today, Vol. 195, págs. 76-82.

134. *A highly efficient, green and recoverable catalytic system for the epoxidation of fatty esters and biodiesel with H2O2.* De Torres, M., y otros. 2012, Applied Catalysis A: General, Vols. 425-426, págs. 91-96.

135. *Synthesis and Evaluation of a Series of a-Hydroxy Ethers Derived from Isopropyl Oleate.* Moser, B. R. y Erhan, S. Z. 11, 2006, Journal of American Oil Chemists' Society, Vol. 83, págs. 959–963.

136. *Preparation and evaluation of a series of α-hydroxy ethers from 9,10-epoxystearates.* Moser, B. R. y Erhan, S. Z. 2007, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 1093, págs. 206-213.

137. *Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties.* Smith, P. C., y otros. 4, 2009, Fuel, Vol. 88, págs. 605-612.

138. *A Convenient Route For The Alkoxylation Of Biodiesel And Its Influence On Cold Flow Properties.* Mushtaq, M., y otros. 3, 2014, International Journal of Green Energy, Vol. 11, págs. 267-279.

139. *Synthesis of alkyl-branched fatty acids.* Biermann, U. y Metzger, J. O. 9, 2008, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 110, págs. 805-811.

140. *Skeletal isomerization of unsaturated fatty acids: the role of mesopores in HBeta zeolites.* Zhang, S. y Zhang, Z. C. 3-4, 2007, Catalysis Letters, Vol. 115, págs. 114-121.

141. *Skeletal isomerisation of oleic acid over ferrierite: Influence of acid site number, accessibility and strength on activity and selectivity.* Wiedemann, S. C., y otros. 2015, Journal of Catalysis, Vol. 329, págs. 195-205.

142. *Zeolite-catalyzed isomerization of oleic acid to branched-chain isomers.* Ngo, H. L., y otros. 3, 2007, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 109, págs. 214-224.

143. *Optimizing Reaction Conditions for the Isomerization of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters to Their Branch Chain Products.* Reaume, S. J. y Ellis, N. 5, 2010, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 88, págs. 661-671.

144. *Use of hydroisomerization to reduce the cloud point of saturated fatty acids and methyl esters used in biodiesel production.* Reaume, S. J. y Ellis, N. 2013, Biomass and Bioenergy, Vol. 49, págs. 188-196.

145. *Synergistic effects of skeletal isomerization on oleic and palmitic acid mixtures for the reduction in cloud point of their methyl esters.* Reaume, S. y Ellis, N. 2012, Energy & Fuels, Vol. 26, págs. 4514-4520.

146. *Skeletal isomerisation of oleic acid over ferreirite in the presence and absence of triphenylphosphine: Pore mouth catalysis and related deactivation mechanism.* Wiedemann, Sophie C.C., y otros. 2014, Journal of catalyst, Vol. 316, págs. 24-35.

147. *Lewis base additives improve the zeolite ferreirite-catalyzed synthesis of Isostearic Acids.* Ngo, Helen L. 2015, Journal of American Oil Chemical Society, Vol. 92, págs. 613-619.

148. *Improved synthesis and characterization of saturated branched-chain fatty acid isomers.* Ngo, H. L., Hoh, E. y Foglia, T. A. 2, 2012, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 114, págs. 213-221.

149. *Improved zeolite regeneration processes for preparing saturated branched-chain fatty acids.* Ngo, H. L. 5, 2014, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 116, págs. 645-652.

150. *C 18 -unsaturated branched-chain fatty acid isomers: Characterization and physical properties.* Ngo, H. L., Dunn, R. O. y Hoh, E. 6, 2013, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 115, págs. 676-683.

151. *Branched-Chain Fatty Acid Methyl Esters as Cold Flow Improvers for Biodiesel.* Dunn, Robert O, Ngo, Helen L y Hass, Michael J. 6, 2015, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 92, págs. 853-869.

152. *Depression of the cloud point of biodiesel by reaction over solid acids.* Yori, J., D'Amato, M. y Grau, J. 2006, Energy & Fuels, Vol. 10, págs. 2721–2726.

153. *Use of Isomerization and Hydroisomerization Reactions to Improve the Cold Flow Properties of Vegetable Oil Based Biodiesel.* Reaume, S. y Ellis, N. 2, 2013, Energies, Vol. 6, págs. 619-633.

154. *Applications of mesoporous catalyst over palm-oil biodiesel for adjusting fuel properties.* Chern-Yuan, L. y Hung-Hui, C. 53, 2012, Energy Conversion and Management, págs. 128-134.

155. *Skeletal isomerization of unsatured fatty acids on Beta zeolites: Effects of calcination temperature and additives.* Ha, L., y otros. 356, 2009, Applied Catalyst A: General, págs. 52-56.

156. *Metabolic engineering of microbes for branched-chain biodiesel production with low-temperature property.* Tao, Hui, y otros. 8, 2015, Biotechnology for biofuels, Vol. 92.

157. *Quality and sustainability comparison of one- vs. two-step catalytic hydroprocessing of waste cooking oil.* Bezergianini, S., Dimitriadis, A. y Chrysikou, L.P. 118, 2014, Fuel, págs. 300-307.

158. *Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil.* Simacek, P., y otros. 90, 2011, Fuel, págs. 2473-2479.

159. *The thermal cracking of canola and soybean methyl esters: Improvement of cold flow properties.* Seames, W., y otros. 7, 2010, Biomass and Bioenergy, Vol. 34, págs. 939–946.

160. *Application of mesoporous catalysts over palm-oil biodiesel for adjusting fuel properties.* Lin, C.Y. y Cheng, H.H. 1, 2012, Energy Conversion and Management, Vol. 53, págs. 128-134.

161. *Oxidation of unsaturated carboxylic acids under hydrothermal conditions.* Jin, F., y otros. 2010, Bioresource Technology, Vol. 101, págs. 7624-7634.

162. *Production of renewable liquid fuels through hydrotreatment and transesterification : LCA comparison and sustainability aspects.* Casas, y otros. Berlin : s.n., 2011. LCM 2011 - Towards Life Cycle Sustainability Management.

163. *Improving the low temperature properties of biodiesel fuel.* Bhale, P. V., Deshpande, N. V. y Thombre, S. B. 3, 2009, Renewable Energy, Vol. 34, págs. 794-800.

164. *Influence of Chemical Blends on Palm Oil Methyl Esters' Cold Flow Properties and Fuel Characteristics.* Ali, O., y otros. 7, 2014, Energies, Vol. 7, págs. 4364–4380.

165. *Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend.* Chiu, C.W., Schumacher, L. G. y Suppes, G. J. 5, 2004, Biomass and Bioenergy, Vol. 27, págs. 485–491.

166. *Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodesel.* Verma, P., Sharma, M.P. y Dwivedi, G. s.l. : Energy Reports, 2016, Vol. 8, págs. 8-13.

167. *Ethyl acetoacetate: A potential bio-based diluent for improving the cold flow properties of biodiesel from waste cooking oil.* Cao, L., y otros. 2014, Applied Energy, Vol. 114, págs. 18-21.

168. *Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties.* Joshi, H., y otros. 7, 2011, Biomass and Bioenergy, Vol. 35, págs. 3262–3266.

169. *Review of the effects of aditives on biodiesel properties, performance, and emission features.* Ali, O.M., Mamat, R. y Faizal, C. K. M. 5, 2013, Journal of Renewable and Sustainable Energy.

170. Knothe, G., Krahl, J. y Van Gerpen, J. *The biodiesel handbook.* Champaign, IL : AOCS press, 2004.

171. *Blending of additives with biodiesel to improve the cold flow properties, combustion and emission performance in a compression ignition engine - A review.* Misra, R.D. y Musthy, M.S. 15, 2011, Renewable and Sustainable Energy Reviews, págs. 2413-2422.

172. *Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine.* Gürü, m., y otros. 2010, Renewable Energy , Vol. 35, págs. 637-643.

173. *Biodiesel production from pomace oil and improvement of its properties with synthetic manganese additive.* Caynak, S., y otros. 2009, Fuel , Vol. 88, págs. 534-538.

174. *Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive.* Gürü, M., y otros. 3, 2009, Energy Conversion and Management, Vol. 50, págs. 498-502.

175. *Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions.* Keskin, A., Gürü, M. y Altıparmak, D. 7-8, 2007, Fuel , Vol. 86, págs. 1139–1143 .

176. *Effect of polymeric cold flow improvers on flow properties of biodiesel from waste cooking oil.* Wang, J., Cao, L. y Han, S. 2014, Fuel, , Vol. 117, págs. 876–881.

177. *Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel.* Boshui, C., y otros. 9, 2010, Biomass and Bioenergy, Vol. 34, págs. 1309-1313.

178. *Improving cold flow properties of canola-based biodiesel.* Chastek, T. Q. 1, 2011, Biomass and Bioenergy, Vol. 35, págs. 600-607.

179. *Improving the low temperature flow properties of palm oil biodiesel: Addition of cold flow improver.* Pengmei, L., y otros. 110, 2013, Fuel Processing Technology, págs. 61-64.

180. *Properties and quality verification of biodiesel produced from tobacco seed oil.* Usta, N., y otros. 5, 2011, Energy Conversion and Management, Vol. 52, págs. 2031–2039.

181. *Improving the cold flow properties of high- proportional waste cooking oil biodiesel blends with mixed cold flow improvers.* Zhao, W., y otros. 2016, RSC advances, Vol. 6, págs. 13365–13370.

182. *Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel.* Soriano, N., Migo, V. y Matsumura, M. 2006, Fuel, Vol. 85, págs. 25–31.

183. *Strategies for decreasing the pour point and cloud point of palm oil products.* Ming, T.C., y otros. 2005, Eur. J. Lipid Sci. Technol., Vol. 107, págs. 505-512.

184. *Synthesis and physical prop- erties of tallow-oleic estolide 2-ethylhexyl esters.* S.C., Cermack, y otros. 2007, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 84, págs. 449–456.

185. *Branched chain derivatives of alkyl oleates: tribological, rheological, oxidation, and low temperature properties.* Moser, B.R. y S.Z., Erhan. 2008, Fuel, Vol. 87, págs. 2253-2257.

186. Noureddini, H. *System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud-point below thirty two (32) degree Fahrenheit. U.S. patent 6,174,501* 2002.

187. *Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters.* Melero, J. A., y otros. 8, 2010, Fuel, Vol. 89, págs. 2011–2018.

188. *Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends.* De Torres, M., y otros. 50, 2012, Fuel, Vol. 94, págs. 614-616.

189. *Comparison of glycerol ketals, glycerol acetates and branched alcohol-derived fatty esters as cold-flow improvers for palm biodiesel.* Giraldo, S. Y., Rios, L. A. y Suárez, N. 2013, Fuel, Vol. 108, págs. 709-714.

190. *Chemistry and Physical Properties of Estolides.* Isbell, T.A. 1, 2011, Grasas y Aceites, Vol. 62, págs. 8-20.

191. *Improved synthesis and characterization of saturated branched-chain fatty acid isomers.* Ngo, H. L., Hoh, E. y Foglia, T. A. 2, 2012, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 114, págs. 213-221.

192. *Mechanisms for the Dehydrogenation of Alkanes on Platinum: Insights Gained from the Reactivity of Gaseous Cluster Cations, Ptn+ n=1–21.* Adlhart, C. y Uggerud, E. 2007, Chem. Eur. J. , Vol. 13, págs. 6883 – 6890.

193. Zhang, S., Zhang, Z. y Steichen, D. *Skeletal Isomerization of fatty acids. US 6831184 B2* US, 14 de 12 de 2004.

194. Breck, D.W. *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use.* New York : John Wiley & Sons, 1974.

195. *Solid acid catalysts for biodiesel Production–Towards sustainable energy.* Kiss, A. A., Dimian, A. C. y Rothenberg, G. 1-2, 2006, Advanced Synthesis & Catalysis, Vol. 348, págs. 75-81.

196. Ngo, H. y Foglia, T. *Process for preparing saturated branched chain fatty acids. 8748641* US, 14 de Junio de 2014.

197. *Skeletal isomerisation of oleic acid over ferreirite in the presence and absence of triphenylphosphine: Pore mouth catalysis and related deactivation mechanism.* Wiedemann, Sophie C.C., y otros. 2014, Journal of catalyst, Vol. 316, págs. 24-35.

198. *Lewis base additives improve the zeolite ferreirite-catalyzed synthesis of Isostearic Acids.* Ngo, Helen L. 2015, Journal of American Oil Chemical Society, Vol. 92, págs. 613-619.

199. *Process and Cost Modeling of Saturated Branched-Chain Fatty Acid Isomer Production.* Ngo, H. L., y otros. 37, 2012, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 51, págs. 12041–12045.

200. Kenneally, C. J. y Connor, D. S. *Process for the branching of saturated and/or unsaturated fatty acids and/or alkyl esters therof. US 20010044550* US Patent, 2001.

201. *Methods for Characterizing Zeolite Acidity.* Farneth, W. y Gorte, R. 3, 1995, Chemical Reviews, Vol. 95, págs. 615-635.

202. Liu, X. Infrared and Raman Spectroscopy. [aut. libro] A. W. Chester y E. G. Derouane. *Zeolite Characterization and Catalysis.* s.l. : Springer Books, 2009.

203. *On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems.* Burton, A.W., y otros. 2009, Microporous and Mesoporous Materials , Vol. 117, págs. 75-90.

204. *Influence of different processes of dealumination on acid properties of an H-ferrierite zeolite.* Peixoto, D.P.B., Cabral de Menezes, S.M. y Pais Da Silva, M.I. 24-25, 2003, Materials Letters, Vol. 57, págs. 3933–3942.

205. *Dealumination of ferrierite type zeolite: Physicochemical and catalytic properties.* Rachwalik, R., Olejniczak, Z. y Sulikowski, B. 2, 2005, Catalyst Today, Vol. 101, págs. 147-154.

206. *Modification of ferrierite through post-synthesis treatments. Acidic and catalytic properties.* Brylewska, K., y otros. 2016, Journal of Molecular Structure, Vol. 1126, págs. 147–153.

207. *Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts.* Jiménez, C., y otros. 2003, Applied Catalysis A: General , Vol. 249, págs. 175-185.

208. *Transesterification of canola, palm, peanut, soybean, and sunflower oil and methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition.* Likozar, B. y Levec, J. 123, 2014, Applied Energy, págs. 108-120.

209. *Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing.* Colucci, J. A., Borrero, E. E. y Alape, F. 7, 2005, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 82, págs. 525–530.

210. *Studies on esterification kinetics of short chain alcohols with fatty acids to produce biodiesel fuel.* El Kinawy, O.S. y Zaher, F.A. 34, 2012, Energy Sources, Part A., págs. 662-670.

211. *Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition.* Hanh, H. D., y otros. 3, 2009, Renewable Energy, Vol. 34, págs. 780–783.

212. *Synthesis and low temperature characterization of iso-oleic ester derivatives.* Ngo, H., y otros. 2016, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol. 118.

213. Höhne, G. W. H., Hemminger, W. F. y Flammersheim, H. -J. *Differential Scanning Calorimetry.* s.l. : Springer Science & Business Media, 2003.

214. American Oil Chemists' Society. *AOCS Official Method Cj 1-94. DSC Melting Properties of Fats and Oils.* 2009.

215. *Thermodinamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition.* Imahara, H., Minami, E. y Saka, S. 2006, Fuel, Vol. 85, págs. 1666 -1670.

216. *Techno-Economic Analysis of an Improved Process for Producing Saturated Branched-Chain Fatty Acids.* Ngo, H., y otros. 10, 2014, Journal of Agricultural Science, Vol. 6, págs. 158-168.

217. *Branched-Chain Fatty Acid Methyl Esters as Cold Flow Improvers for Biodiesel.* Dunn, Robert O, Ngo , Helen L y Hass, Michael J. 6, 2015, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 92, págs. 853-869.

218. *EFFECTS OF HIGH-MELTING METHYL ESTERS ON CRYSTALLIZATION PROPERTIES OF FATTY ACID METHYL ESTER MIXTURES.* Dunn, R.O. 2, 2012, Transactions of the ASABE, Vol. 55.