

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**ANÁLISIS DE NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DE
BODIESEL CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

CRISTHIAN DAVID CAÑÓN GAITÁN

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

BOGOTÁ

2021

**ANÁLISIS DE NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DE
BODIESEL CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

CRISTHIAN DAVID CAÑÓN GAITÁN

**Trabajo final presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ciencias – Química**

**Director: JORGE ENRIQUE GÓMEZ LÓPEZ
Profesor Departamento de Química, Universidad Nacional**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BOGOTÁ
2021**

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico principalmente a Dios por darme las oportunidades y por ser la fuente y sostén de mi vida.

También lo dedico a mi familia y seres queridos por todo el apoyo que me han brindado.

Agradecimientos

Al profesor Jorge Enrique Gómez por su dirección en este trabajo. A los docentes Yazmin Yaneth Agamez, Luis Ignacio Rodríguez y José de Jesús Díaz por toda su colaboración y apoyo, su ejemplo fue de inspiración en todo este proceso.

A todos los miembros del laboratorio de investigación en combustibles y energía del departamento de química de la Universidad Nacional de Colombia por su colaboración.

RESUMEN

En el presente trabajo se analizan las tecnologías referentes a la producción de biodiesel con el uso de fluidos supercríticos. El biodiesel es un biocombustible de gran importancia para el futuro de la humanidad debido a la creciente demanda mundial de energía y al agotamiento de las fuentes de energía tradicionales derivadas de combustibles fósiles. Sin embargo, actualmente el biodiesel no puede competir directamente con los combustibles fósiles, como el diésel, debido a su mayor costo. Por tanto, es necesario encontrar nuevos procesos y tecnologías que permitan la producción a gran escala de este biocombustible de forma económica, eficiente y sencilla. Una de las alternativas más prometedoras es el uso de fluidos supercríticos. Estos fluidos son excelentes solventes que favorecen tanto la extracción de materias primas como las reacciones involucradas en el proceso de producción de biodiesel.

Este trabajo explica, compara y analiza las tecnologías de producción de biodiesel con fluidos supercríticos desde un punto de vista económico, técnico y ambiental teniendo en cuenta los diversos factores involucrados en el proceso.

Palabras clave: metanol supercrítico, biodiesel, biocombustibles, rendimiento.

ABSTRACT

In this work, the technologies related to the production of biodiesel with the use of supercritical fluids are analyzed. Biodiesel is a biofuel of great importance for the future of humanity due to the increasing global demand for energy and the reduction of traditional sources of energy derived from fossil fuels. However, currently biodiesel cannot compete directly with fossil fuels, such as diesel, due to its higher cost. Therefore, it is necessary to find new processes and technologies that allow the large-scale production of this biofuel in an economical, efficient and simple way. One of the most promising alternatives is the use of supercritical fluids. These fluids are excellent solvents that improve the extraction of raw materials and the reactions involved in the biodiesel production process.

This work explains, compares and analyzes the technologies for biodiesel production with supercritical fluids from an economic, technical and environmental point of view, taking into account the different factors involved in the process.

Keywords: supercritical methanol, biodiesel, biofuels, yield.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	vi
TABLA DE CONTENIDO	vii
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. PANORAMA ACTUAL DE LOS BIOCOMBUSTIBLES.....	1
1.2. POTENCIAL DEL BODIESEL COMO COMBUSTIBLE SOSTENIBLE	2
1.3. JUSTIFICACIÓN	6
2. PROPIEDADES DEL BODIESEL.....	8
2.1. EMISIONES EN LA COMBUSTIÓN DE DIÉSEL Y DE BODIESEL.....	10
2.1.1. Efecto de las emisiones de diésel en la salud humana y en el medioambiente	12
3. PROCESO CONVENCIONAL DE PRODUCCIÓN DE BODIESEL.....	13
4. PROCESOS ALTERNATIVOS DE PRODUCCIÓN DE BODIESEL	16
4.1. USO DE ENZIMAS	17
4.1.1. Ventajas y desventajas	17
4.2. USO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	18
5. PRODUCCIÓN DE BODIESEL CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	20
5.1. EFECTO DEL TIPO DE REACTIVO ESTERIFICANTE EN CONDICIÓN SUPERCRÍTICA.....	25
5.2. FACTORES CINÉTICOS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN SUPERCRÍTICA.....	26
5.2.1. Orden de reacción en la transesterificación con metanol supercrítico	26

5.2.2. Constante de velocidad en la transesterificación con metanol supercrítico	30
5.3. ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN DE TRANSÉSTERIFICACIÓN SUPERCRÍTICA.....	31
6. ALTERNATIVAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	34
6.1. USO DE CO-SOLVENTES EN LA TRANSESTERIFICACIÓN SUPERCRÍTICA.....	34
6.2. CATALIZADORES EN CONDICIÓN SUPERCRÍTICA.....	36
6.3. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN EN DOS ETAPAS	39
6.4. USO DE REACTORES CON SEPARACIÓN INTERMEDIA EN LA TRANSESTERIFICACIÓN SUPERCRÍTICA.....	40
6.5. VARIACIÓN DEL REACTIVO ESTERIFICANTE PARA LA GENERACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE MAYOR VALOR AGREGADO	41
6.5.1. Dicarbonato de glicerol como subproducto de transesterificación....	42
6.5.2. Triacetin como producto de transesterificación y su uso como aditivo al biodiesel.....	45
6.5.3. Influencia del aditivo triacetin en las propiedades del biodiesel.....	47
6.6. USO DE CATALIZADORES CARBONOSOS SULFONADOS	48
6.7. ALGAS COMO FUENTE DE ACEITE EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON METANOL SUPERCRÍTICO.....	54
6.7.1. Proceso de producción de biodiesel con metanol supercrítico a partir de aceite de algas	55
7. BREVE ANÁLISIS ECONÓMICO SOBRE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.....	58
7.1. COSTO DE CAPITAL	58
7.2. COSTO DE OPERACIÓN.....	59
8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	64
9. BIBLIOGRAFÍA.....	66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Crecimiento en la demanda de combustibles fósiles en millones de barriles por día (mb/d) de 2015 a 2040 según proyecciones de la organización de países exportadores de petróleo OPEP.	2
Figura 2. Reacción global de transesterificación de triglicéridos con metanol para producir biodiesel y glicerol.	4
Figura 3. Reacción de esterificación de Fisher de ácidos grasos libres para producir el éster metílico respectivo (biodiesel) y agua, donde R es una cadena carbonada saturada o insaturada.	4
Figura 4. Reacción de saponificación, donde R es una cadena carbonada saturada o insaturada.	5
Figura 5. Reacción de hidrólisis de triglicérido para formar los respectivos ácidos grasos (FFA).	6
Figura 6. Diagrama del proceso convencional de producción de biodiesel.	14
Figura 7. Principales metodologías para la producción de biodiesel. Fuente: elaboración del autor.	16
Figura 8. Diagrama de fases de una sustancia pura con el respectivo punto crítico.	20
Figura 9. 1) Reactor con mirilla usado para el análisis del equilibrio de fases durante la transesterificación supercrítica con metanol.	22
Figura 10. Diagrama general de proceso de producción supercrítico de biodiesel.. . . .	24
Figura 11. Reacción de glicerólisis catalizada por nano-MgO para producir monoglicéridos.	37
Figura 12. Rendimientos de la reacción de transesterificación supercrítica con metanol y diferentes %p/p de catalizador nano-MgO.	38

Figura 13. Diagrama del proceso de producción supercrítico en dos etapas para la producción de biodiesel.	40
Figura 14. Diagrama de flujo del proceso para la producción supercrítica de biodiesel con reactor dual.	41
Figura 15. Esquema de rutas sintéticas para la obtención de biodiesel y sus subproductos empleando diferentes reactivos esterificantes.	44
Figura 16. Reacción de transesterificación de triglicéridos con acetato de metilo para producir biodiesel y triacetin.	46
Figura 17. Reacción del acetato de metilo con los ácidos grasos producidos en la hidrólisis de triglicéridos.	46
Figura 18. Reacción entre el glicerol y el ácido acético para producir triacetin.	47
Figura 19. Proceso de síntesis del catalizador de carbón sulfonado.	49
Figura 20. Producción de biodiesel en las reacciones de esterificación y transesterificación con el catalizador de carbón sulfonado.	51
Figura 21. Síntesis de catalizador carbonoso sulfonado a partir de lignina mediante carbonización con etanol supercrítico (método alcohothermal).	52
Figura 22. Efecto de la cantidad de catalizador carbonoso sulfonado en el rendimiento de la reacción de esterificación supercrítica de destilado de aceite de palma.	53
Figura 23. Clasificación del biodiesel según la materia prima usada en la transesterificación.	56
Figura 24. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) sobre biomasa de algas <i>Nannochloropsis</i>	56
Figura 25. Reacciones de descomposición térmica de ácidos grasos insaturados.	57
Figura 26. Elementos del costo de inversión de capital.	58

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Comparaciones características del diésel y el biodiesel.	9
Tabla 2. Principales hidrocarburos presentes en el diésel con su respectivo punto de ebullición.	10
Tabla 3. Emisiones en la combustión de biodiesel B20 y B100 con respecto al diésel.	11
Tabla 4. Emisiones en la combustión de diésel. Datos tomados a la temperatura de salida de los gases del motor de 530°C.	11
Tabla 5. Rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol en presencia de diferentes catalizadores heterogéneos.	18
Tabla 6. Temperatura y Presión crítica de algunas sustancias involucradas en la producción de biodiesel.....	21
Tabla 7. Comparación de parámetros de los diferentes métodos de producción de biodiesel.	22
Tabla 8. Rendimiento de la reacción de transesterificación en condición supercrítica con aceites de girasol y de coco.	24
Tabla 9. Ecuaciones para la velocidad de reacción en la transesterificación supercrítica de aceites con metanol.	29
Tabla 10. Valores de energía de activación y factor pre exponencial para diferentes tipos de aceites en la reacción de transesterificación supercrítica con metanol.	31
Tabla 11. Valores de cambio en la entalpía y la entropía para la reacción de transesterificación supercrítica con metanol.	32
Tabla 12. Eficiencia de extracción y rendimiento para varios co-solventes en la transesterificación y extracción supercrítica simultánea.	36
Tabla 13. Propiedades del biodiesel puro y biodiesel con aditivo de dicarbonato de glicerol.	43

Tabla 14. Condiciones de reacción y rendimientos en la transesterificación de triglicéridos con acetato de metilo y agua.	47
Tabla 15. Comparación de propiedades del biodiesel puro y en mezcla con aditivo triacetin.	48
Tabla 16. Ventajas del uso de algas para la producción de aceites.	55
Tabla 17. Costos directos de planta expresados como porcentajes del costo de compra de equipos según la estimación de Karmee.	59
Tabla 18. Variables que más afectan la viabilidad económica de cada proceso de producción de biodiesel. Se muestra la capacidad mínima de planta para que sea rentable junto con el parámetro usado en el análisis.	60
Tabla 19. Comparación de parámetros de operación y rendimientos de las diferentes tecnologías de producción de biodiesel con fluidos supercríticos.	62

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos
FAEE	Ésteres etílicos de ácidos grasos
FFA	Ácidos grasos libres
MSC	Metanol supercrítico
ESC	Etanol supercrítico
B10	Combustible diésel que contiene 10% de biodiesel
B100	Combustible compuesto 100% por biodiesel
RBD	Aceite refinado, blanqueado y desodorizado
SET	Extracción y transesterificación supercrítica simultánea
FID	Detector de ionización de llama
THF	Tetrahidrofurano
GTBE	Glicerol tert-butil éter
MTBE	Metil tert-butil éter
C_A	Concentración molar
k	Constante de velocidad de reacción
X	Conversión
E_y	Eficiencia de extracción supercrítica
F_y	Rendimiento transesterificación supercrítica
r	Velocidad de reacción
R^2	Coefficiente de determinación
RSC	Reactor supercrítico
IC	Intercambiador de calor
CON	Condensador
DEC	Decantador
MSE	Error cuadrático medio
SSE	Error cuadrático sumado

%p/p	Porcentaje peso a peso
%v/v	Porcentaje volumen a volumen
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
mb/d	Millones de barriles por día
Ton/año	Toneladas por año
ICS	Catalizador carbonoso obtenido a partir de almidón
ICG	Catalizador carbonoso obtenido a partir de D-glucosa
FLA	Destilador flash
EVA	Evaporador

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PANORAMA ACTUAL DE LOS BIOCOMBUSTIBLES

A nivel mundial la demanda de energía está relacionada con el desarrollo y el nivel tecnológico de las poblaciones humanas. A medida que los países avanzan en el crecimiento de sus economías es cada vez es más importante tener fuentes energéticas asequibles y que cubran la demanda total de energía. En este sentido la humanidad ha dependido de los combustibles fósiles como principal fuente para producir la energía que requiere, pero actualmente ello ha llevado a un daño ambiental producto de los gases de efecto invernadero que se generan al quemar este tipo de combustibles. Algunos de los contaminantes que se generan al quemar combustibles fósiles son: Material particulado (MP), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV), monóxido de carbono (CO) y sobre todo dióxido de carbono (CO₂) [3-5].

Debido al creciente amento en la demanda mundial energética (ver Figura 1), el uso de energías renovables aumentara en un 39% para 2021 comparado con el año 2016 [6]. Es en este contexto que toman especial importancia los combustibles obtenidos a partir de la biomasa llamados biocombustibles [7]. Los biocombustibles son combustibles capaces de generar gran cantidad de energía y que producen pocos gases contaminantes en comparación con los combustibles fósiles. Además, los biocombustibles provienen de una fuente de energía renovable, mientras que los combustibles fósiles no son renovables. Se estima que debido al creciente consumo de petróleo, este podría agotarse en 50 años [8], de allí la importancia del biodiesel como combustible que reemplace el uso del petrodiesel en los vehículos modernos.

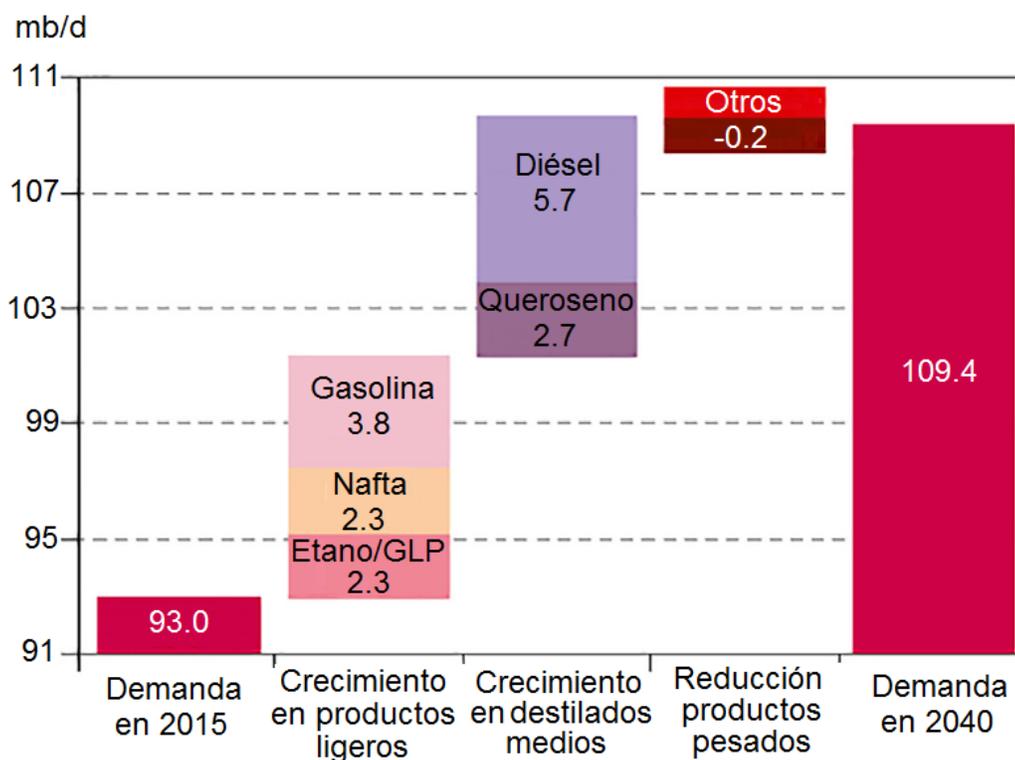


Figura 1. Crecimiento en la demanda de combustibles fósiles en millones de barriles por día (mb/d) de 2015 a 2040 según proyecciones de la organización de países exportadores de petróleo OPEP. Adaptado de referencia [6].

1.2. POTENCIAL DEL BIODIESEL COMO COMBUSTIBLE SOSTENIBLE

Para iniciar el estudio sobre el biodiesel es necesario considerar la definición formal de biocombustibles y biodiesel. Los biocombustibles se definen como todo combustible sólido, líquido o gaseoso proveniente de la biomasa [9]. Mientras que el biodiesel es definido por la ASTM (*American Society for Testing and Materials*) como un combustible conformado por monoalquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivado de aceites vegetales o grasas animales [9].

A nivel mundial para el año 2024 se estima que la producción mundial de biodiesel alcance los 39 millones de metros cúbicos [10], siendo los principales productores

Estados Unidos, Brasil, Indonesia y la Unión Europea [10-13]. Por su parte, Colombia produjo en el año 2018 más de 535.000 metros cúbicos de biodiesel [9, 14].

En Colombia, el uso de los biocombustibles se ha implementado en las principales ciudades [15], siendo obligatorio que todo combustible diésel debe contener al menos un 10% de biodiesel (B10) para su uso en motores de combustión (ley 939 de 2004). Sin embargo, y pese a sus ventajas, el biodiesel todavía presenta varias dificultades para usarlo de forma más amplia y competir con el petrodiesel, siendo el precio la barrera más importante [9]. Por ejemplo, el costo de 1 litro de biodiesel en Colombia en el 2020 fue de aproximadamente \$0,97 dólares [14] mientras el costo de 1 litro de diésel en el mismo año fue de \$0.61 dólares [16, 17].

El empleo directo de aceite como biocombustible en motores diésel no es apropiado por varias razones, entre las cuales están [18]: alta viscosidad (hasta 17 veces mayor que la del diésel), menor volatilidad (formando depósitos en el motor), presencia de dobles enlaces en las moléculas de triglicéridos lo cual disminuye su estabilidad al almacenarlo y, comparado con el diésel, un bajo poder calorífico. Para resolver estos problemas, es necesario transformar el aceite (conformado principalmente por triglicéridos y ácidos grasos) en biodiesel mediante un proceso de transesterificación [19]. La reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol (también conocida como metanolisis) para la obtención de biodiesel se representa normalmente por un sistema de tres reacciones consecutivas reversibles y simultáneas, en las que los productos intermedios son el diglicérido y el monoglicérido [20]. El producto final es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (*fatty acid methyl ester*, FAME) que se conoce como biodiesel, y el subproducto glicerol. La reacción global se muestra en la Figura 2 [21].

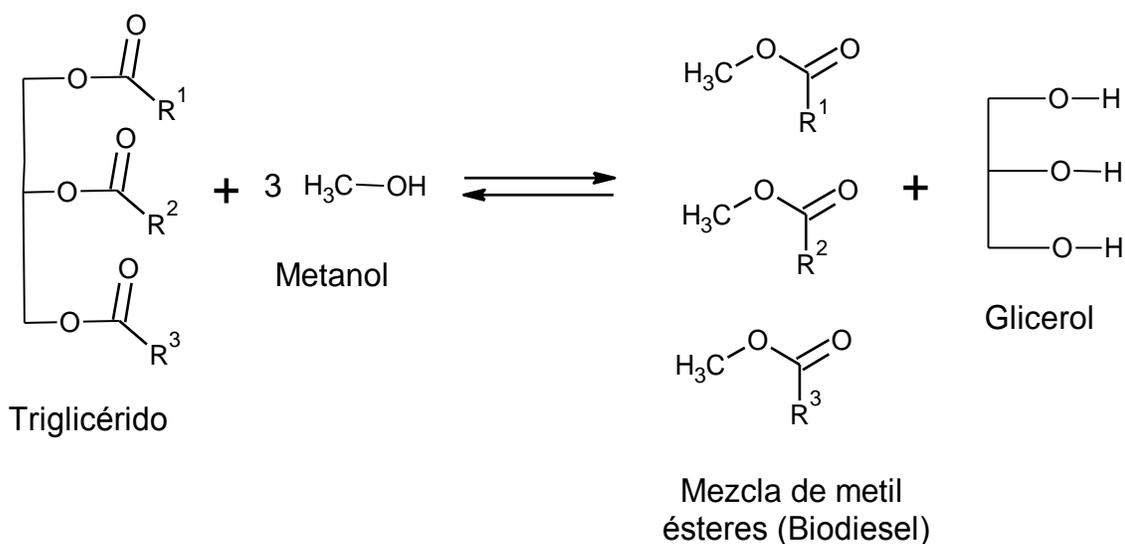


Figura 2. Reacción global de transesterificación de triglicéridos con metanol para producir biodiesel y glicerol.

También se puede llegar a biodiesel por medio de la esterificación de Fisher de ácidos carboxílicos como los ácidos grasos libres [20], en cuyo caso la reacción sería la mostrada en la Figura 3.

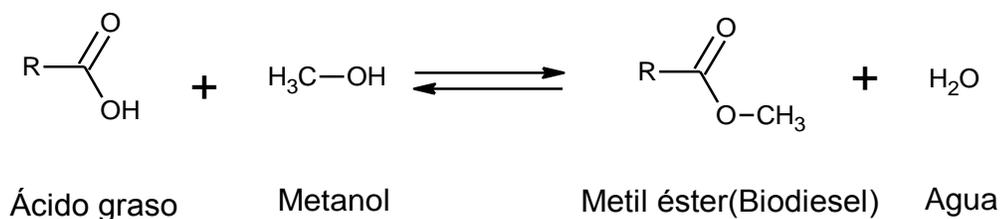


Figura 3. Reacción de esterificación de Fisher de ácidos grasos libres para producir el éster metílico respectivo (biodiesel) y agua, donde R es una cadena carbonada saturada o insaturada.

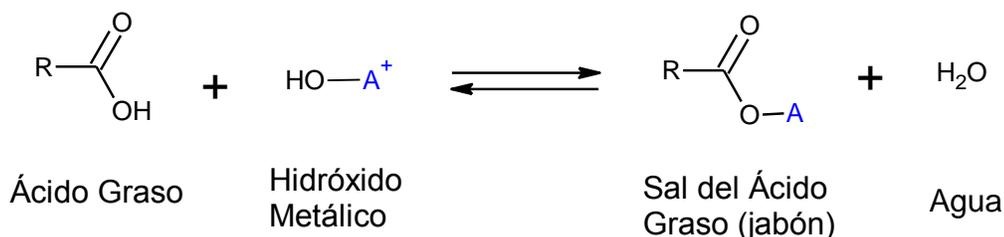


Figura 4. Reacción de saponificación, donde R es una cadena carbonada saturada o insaturada.

Es más común la primera reacción, ya que las materias primas para la producción de biodiesel están conformadas principalmente por triglicéridos. En general, se utiliza metanol como alcohol de transesterificación por su menor costo respecto al etanol y otros alcoholes superiores [22, 23].

Aunque la composición del aceite depende de la materia prima usada, por lo general, los aceites vegetales contienen junto con los triglicéridos, ácidos grasos libres, estos ácidos grasos libres (*free fatty acids*, FFA), los cuales también reaccionan con el alcohol para formar ésteres metílicos (biodiesel). Sin embargo, cuando se usa un catalizador básico, el metal del catalizador reacciona con los ácidos grasos libres y produce jabones (como se muestra en la reacción de la Figura 4) [24]. Estos jabones son indeseables no solo porque consumen los aceites y el catalizador, sino también porque impiden la separación del glicerol, el agua y el biodiesel. Esta reacción secundaria encarece el proceso de producción de biodiesel al disminuir la selectividad y dificultar la separación y purificación del producto [25]. Por otra parte, los aceites vegetales también contienen agua, el agua reacciona con triglicéridos (reacción de la Figura 5) y produce FFA que conduce a la generación de jabones. Una solución a este problema es el uso de aceites donde previamente se han eliminado el contenido de agua y de FFA. Esta eliminación se conoce como refinación de aceites [26].

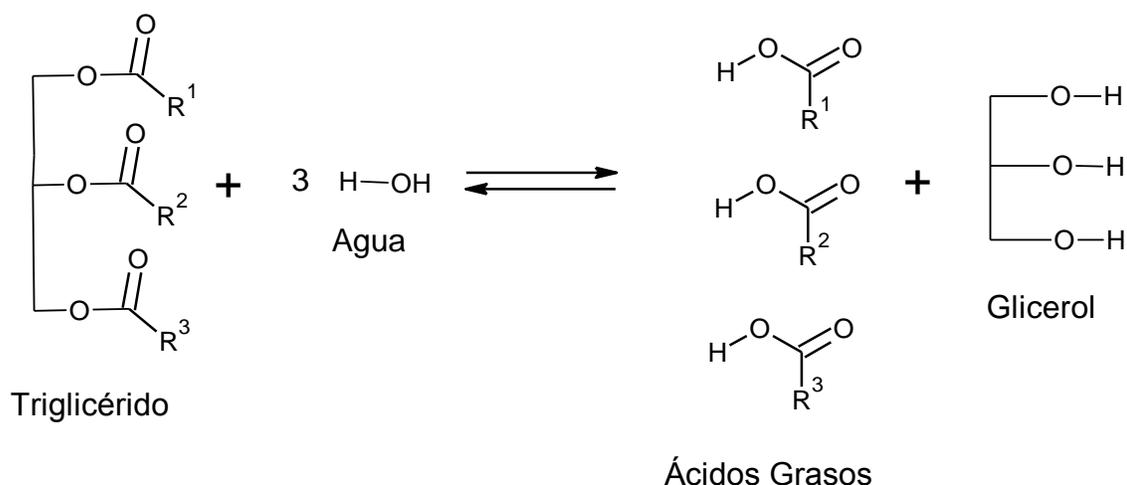


Figura 5. Reacción de hidrólisis de triglicérido para formar los respectivos ácidos grasos (FFA).

1.3. JUSTIFICACIÓN

La principal dificultad en el uso del biodiesel como combustible, en comparación con el diésel, es su alto costo de producción [22]. Sin embargo, el biodiesel sigue siendo la mejor opción a corto plazo para disminuir el uso de combustible diésel, ya que la producción de diésel depende de las limitadas reservas de petróleo que queden en el planeta [27], mientras que el biodiesel proviene de fuentes renovables. Además, la combustión de biodiesel emite menos gases de efecto invernadero, como el CO₂, lo que reduciría el impacto ambiental.

Existen dos razones por las cuales el biodiesel es costoso, la primera es que el proceso de producción usado hoy en día requiere aceites refinados como materia prima, los cuales son mucho más costosos que un aceite crudo sin refinar. La segunda, es que el proceso de producción usado actualmente tiene una gran cantidad de etapas de separación y purificación para obtener el biodiesel puro [28].

Las dificultades mencionadas, limitan el uso del biodiesel como combustible y, debido a la necesidad de hacer el proceso productivo más rentable, se requiere encontrar tecnologías que permitan hacer económicamente viable su producción [29].

Las investigaciones actuales se han centrado en encontrar procesos que permitan obtener biodiesel de forma más eficiente y económica, como el uso de enzimas, el uso de catalizadores heterogéneos y, más recientemente, el uso de fluidos supercríticos. El proceso con fluidos supercríticos es la alternativa más prometedora porque permite obtener altos rendimientos y altas velocidades de reacción a partir de aceites sin refinar [20] debido a la alta miscibilidad entre el aceite y el metanol. Lo cual es su principal ventaja con respecto al proceso actual de producción de biodiesel. Por tanto, el uso de fluidos supercríticos podría ser la solución para producir biodiesel de forma económica. Sin embargo, el proceso con fluidos supercríticos requiere de altas presiones, altas temperaturas y alta relación molar metanol/aceite [30]. Estos factores encarecen el proceso y hacen poco atractivo su uso en la industria para la producción de biodiesel a gran escala.

Se puede destacar que el panorama para la producción de biodiesel con fluidos supercríticos es bastante prometedor, aunque aún tiene varios obstáculos para su puesta en funcionamiento en la industria. En este trabajo se pretende analizar las tecnologías y alternativas existentes o nacientes que permitan hacer económicamente viable el proceso de producción de biodiesel con fluidos supercríticos.

2. PROPIEDADES DEL BIODIESEL

Como se mencionó anteriormente, las propiedades del biodiesel son similares a las del combustible diésel convencional de origen fósil y puede ser utilizado sin modificaciones en los motores diésel [18].

El biodiesel puro es biodegradable y no tóxico. Las emisiones de biodiesel tienen un 93,6% menos de probabilidad de producir cáncer que las del diésel mineral, esto se debe a que posee un 11 % de oxígeno y no contiene azufre ni compuestos aromáticos. En la Tabla 1 se comparan las características del diésel y el biodiesel [31-34].

El hecho que no contenga azufre le permite cumplir con las normas ambientales, favoreciendo la disminución en la emisión de óxidos de azufre que contribuyen a la lluvia ácida. Además, los catalizadores utilizados en los convertidores catalíticos de gases de combustión de los vehículos van a presentar una mayor vida útil [9].

Debido a que el biodiesel no posee compuestos aromáticos, presenta bajas emisiones de material particulado [35]. En cuanto a sus propiedades, los ésteres metílicos del biodiesel, como combustible, son similares a las cadenas lineales de hidrocarburos que conforman el diésel, lo que permite utilizarlos en los vehículos diésel convencionales, sin modificar el diseño básico del motor [18] y, su mayor índice de cetano mejora la combustión en el cilindro.

Una desventaja que no debe pasarse por alto es el hecho que el biodiesel puro (B100) presenta altos valores de punto de niebla y de escurrimiento, lo que trae problemas cuando se utiliza en lugares con inviernos bajo cero grados Celsius [9].

Tabla 1. Comparaciones características del diésel y el biodiesel. Adaptado de referencias [31-34]

Propiedad	Diésel	Biodiesel
Fórmula	C ₁₀ -C ₂₁	C ₁₂ -C ₂₂
Composición, % peso	C 85-88 % H 12-15 %	C 77 % H 12 % O 11 %
Azufre, % peso	<0,05	<0,002
Aromáticos, % peso	30	0
Agua, ppm	161	500 máx.
Poder calorífico inferior, MJ/L	36,6	32,6
Viscosidad cinemática 40°C, cSt	1,3-4,1	1,9-6,0
Gravedad específica 15°C, Kg/L	0,88	0,85
Punto de ebullición, °C	188-343	182-338
Punto de inflamación, °C	60-80	100-170
Punto de niebla, °C	-15-5	-3-12
Índice de cetano	40-55	48-65

En comparación con el combustible diésel de origen fósil, el biodiesel presenta una reducción del 50% p/p en la emisión de hidrocarburos no quemados [36].

El diésel está compuesto fundamentalmente de hidrocarburos alifáticos saturados, tanto lineales como ramificados, y presenta un contenido máximo de 25% p/p de hidrocarburos aromáticos [37]. Algunos de los hidrocarburos alifáticos presentes en el diésel se clasifican por punto de ebullición en la Tabla 2.

Tabla 2. Principales hidrocarburos presentes en el diésel con su respectivo punto de ebullición. Adaptado de referencia [38].

Hidrocarburos presentes en el diésel	Punto de ebullición (°C)
Tridecano, n-C ₁₃	235
2-metildodecano	229
Tetradecano, n-C ₁₄	235
2-metiltetradecano	247
Pentadecano, n-C ₁₅	270
2-metiloctadecano	327

2.1. EMISIONES EN LA COMBUSTIÓN DE DIÉSEL Y DE BIODIESEL

La combustión del biodiesel (B100) disminuye la emisión neta de CO₂ en un 78,4% en comparación con el diésel convencional, si se tiene en cuenta el carbono reciclado [35]. Además, para el biodiesel, la emisión de CO, SO₂ y material particulado son un 40%, 99% y 65% menos de las producidas por el diésel convencional respectivamente. Solo los óxidos de nitrógeno son un 5% mayor en la combustión del biodiesel comparado con el diésel. Por lo anterior, el biodiesel es una excelente opción para reemplazar el diésel convencional, ya que este último es un combustible proveniente de una fuente no renovable (petróleo) y tiene un alto impacto ambiental [39, 40].

En la Tabla 3 se muestran las emisiones promedio de combustibles B20 y B100 en comparación con las emisiones del diésel [41], donde se evidencia la disminución en los contaminantes como hollín, material particulado y compuestos poliaromáticos. En la Tabla 4 se observan las emisiones en la combustión del diésel [42], lo que permite observar aquellas emisiones que son tóxicas para el ser humano. Es importante notar que la presencia de SO₂ es alta cuando se usa diésel

como combustible. En cambio, en la combustión de biodiesel dicho contaminante tóxico es inexistente.

Tabla 3. Emisiones en la combustión de biodiesel B20 y B100 con respecto al diésel. Adaptado de referencia [41]

Disminución (-) o incremento (+) de emisiones con respecto al diésel	B20	B100
Hidrocarburos no quemados (HCnq)	30% (-)	93% (-)
Monóxido de Carbono (CO)	20% (-)	50% (-)
Material particulado (hollín, MP)	22% (-)	30% (-)
Poliaromáticos (PAH)	13% (-)	80% (-)
Hidrocarburos no poliaromáticos (nPAH)	50% (-)	90% (-)
Hidrocarburos oxigenados	10% (-)	50% (-)
Óxidos de Nitrógeno (NOx)	2% (+)	13% (+)

Tabla 4. Emisiones en la combustión de diésel. Datos tomados a la temperatura de salida de los gases del motor de 530°C. Adaptado de referencia [35].

Componente	Contenido máximo en % V/V	Toxicidad
N ₂	76-78	No tóxico
O ₂	2-18	No tóxico
Vapor	0,5-4	No tóxico
CO ₂	1-10	No tóxico
CO	0,01-0,5	Tóxico
NO	0,001-0,4	Tóxico
Hidrocarburos	0,009-0,5	Tóxico
Aldehídos	0,001-0,4	Tóxico
SO ₂	0-0,03	Tóxico
Hollín	0,01-1,1	Tóxico

2.1.1. Efecto de las emisiones de diésel en la salud humana y en el medioambiente

Según datos de la agencia de protección ambiental de Estados Unidos y la agencia internacional para la investigación del cáncer, el hollín y material particulado proveniente de la combustión del diésel (ver Tabla 4) tiene efectos adversos sobre la salud humana, generando enfermedades respiratorias como bronquitis crónica y asma. Además, según un estudio publicado por la organización mundial de la salud, los trabajadores de las vías férreas y los conductores de camiones tienen un 20% a 40% más de incidencia de cáncer de pulmón debido a la continua exposición a las emisiones tóxicas generadas por motores diésel.

Los vehículos de motor diésel representan el 18% de todos los vehículos y son causantes del 75% de las emisiones de NOx y del 100% de las emisiones de material particulado de los vehículos [43]. En vista de esta situación, es necesario disminuir la cantidad de emisiones de los motores diésel con el fin de proteger la salud humana.

Otro efecto de las emisiones de diésel es la lluvia ácida. Esta se forma cuando los óxidos de nitrógeno y azufre generados en la combustión son liberados a la atmósfera y allí, por reacción con el agua, forman los ácidos H₂SO₄ y HNO₃. Posteriormente, al caer la lluvia los ácidos formados terminan en la superficie terrestre [44], afectando el crecimiento de las plantas al inducir la lixiviación de nutrientes del suelo.

El daño directo de la lluvia ácida al follaje de la planta incluye alteraciones fisiológicas (por ejemplo, reducción en la tasa fotosintética y disminución en el contenido de clorofila) y morfológicas (por ejemplo, reducción del área foliar, decoloración y aparición de manchas) [45].

3. PROCESO CONVENCIONAL DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

El proceso de producción de biodiesel más usado en la industria es la catálisis básica homogénea, donde el catalizador NaOH es mezclado con metanol y aceite. Esta mezcla es calentada a 60°C y bombeada al reactor de transesterificación, donde los aceites son convertidos en glicerol y ésteres metílicos (biodiesel). Debido a que la conversión no es completa hay una gran cantidad de aceite y metanol que debe ser separada y recirculada al reactor.

El proceso de separación comienza con una torre de destilación donde el metanol es separado del resto de componentes y bombeado de nuevo al reactor. La corriente de fondos de la columna de destilación es llevada a una columna de separación líquido-líquido donde el solvente usado es agua. El agua separa el glicerol y el catalizador del biodiesel y el aceite. Una vez separado el biodiesel, se procede a su purificación, proceso donde se usa una columna de destilación que separa el agua residual y el aceite del biodiesel. Posteriormente el aceite es recirculado al reactor [46].

Para poder vender el glicerol este debe tener un alto grado de pureza, por ello se procede a eliminar el catalizador y el agua residual que contenga. La corriente del glicerol es bombeada a un reactor donde se le agrega ácido fosfórico para neutralizar el NaOH y formar la sal sólida fosfato de sodio que se separa del glicerol mediante un filtro. Finalmente el glicerol se purifica eliminando el agua residual en una torre de destilación [46]. Este proceso se describe en la Figura 6.

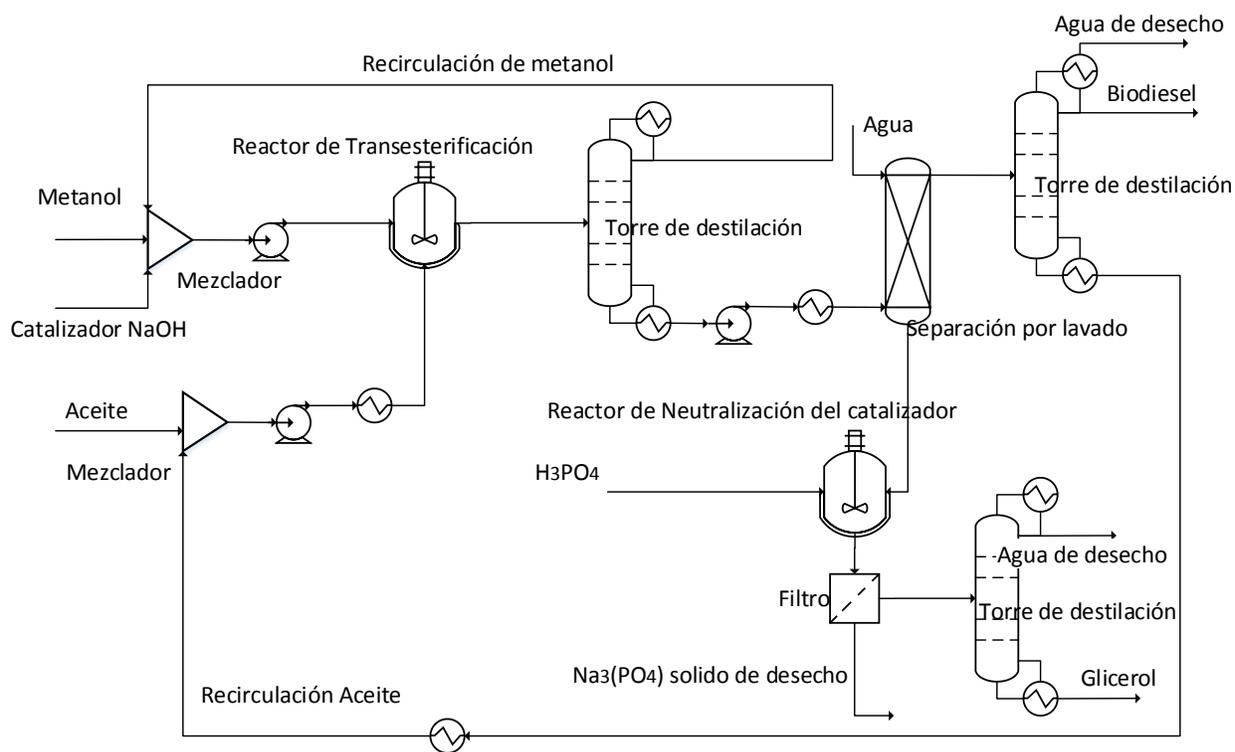


Figura 6. Diagrama del proceso convencional de producción de biodiesel. Adaptado de referencia [28].

El proceso convencional produce un gran volumen de aguas residuales (10 L de agua/L de biodiesel) [28] y algunos componentes saponificados que necesitan ser tratados antes de descargarse al medio ambiente [20, 28]. Los productos químicos que se utilizan como catalizadores y agentes neutralizantes son difíciles de recuperar [20]. Como el proceso convencional de obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales refinados o RBD consiste en cuatro pasos: reacción, separación, lavado y purificación, el tiempo total de obtención dura más de 4 horas; un tiempo enorme de producción que hace poco eficiente el proceso [20]. El lavado que elimina los componentes saponificados en el biodiesel crudo es el más largo de los pasos, ya que los componentes saponificados forman geles que interfieren con la reacción y con la separación de fases [47].

Finalmente el proceso requiere como materia prima aceites vegetales refinados (RBD), es decir aceites que tienen un contenido de humedad inferior al 0.06% v/v y un contenido de ácidos grasos libres inferior al 0.50% p/p [22].

El factor que más incrementa el precio del biodiesel es el costo del aceite refinado, que representa el 88% del costo total de producción [48]. Además, los aceites refinados reducen la sostenibilidad del proceso porque también se usan directamente como materias primas alimentarias.

4. PROCESOS ALTERNATIVOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Como se mencionó anteriormente el empleo de aceites vegetales directamente en el motor diésel no es viable debido a su elevada viscosidad, su baja volatilidad y su bajo poder calorífico [49]. Por esta razón es necesario transformar los aceites mediante la reacción de transesterificación. El método de transesterificación más empleado actualmente es mediante catálisis homogénea básica, pero ya mencionamos que este proceso es costoso debido a todos los pasos necesarios de separación y purificación que se requieren. Para obtener biodiesel de bajo costo y con procesos más eficientes se han propuesto diversas alternativas [33]. En la Figura 7 se resumen las metodologías para la producción de biodiesel, las cuales serán tratadas posteriormente una por una.

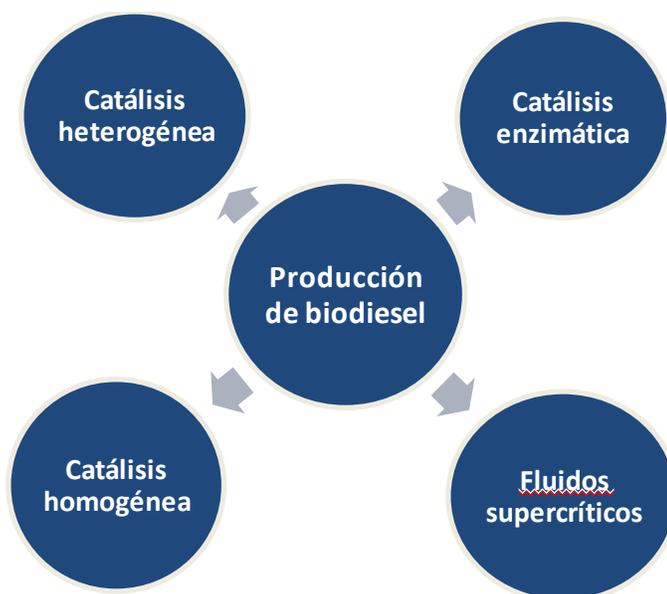


Figura 7. Principales metodologías para la producción de biodiesel. Fuente: elaboración del autor.

4.1. USO DE ENZIMAS

Nuevos procesos catalíticos, como el uso de enzimas lipasas, han sido desarrollados para solventar los inconvenientes de usar catalizadores homogéneos. El uso de un biocatalizador de lipasa puede resolver simultáneamente los problemas de exigencia de materia prima refinada, contaminación y separación del producto. Normalmente las enzimas son extraídas de hongos como la *Cándida antarctica* o de bacterias como las *Pseudomonas fluorescens*. Para mejorar la estabilidad y actividad catalítica las enzimas son inmovilizadas en un soporte sólido que puede ser un material sintético como vidrio o alginato de calcio. También, se han desarrollado métodos para inmovilizar enzimas en nanopartículas magnéticas, lo cual facilita su posterior separación y reutilización [4, 50-53].

4.1.1. Ventajas y desventajas

En el proceso de transesterificación con enzimas no se requiere una alta relación molar metanol/aceite y las temperaturas de reacción son bajas comparadas con el proceso convencional. La mayor ventaja de este proceso es que no genera reacciones secundarias y por tanto facilita la separación de los productos. Sin embargo, las enzimas son mucho más costosas que los catalizadores homogéneos y el tiempo requerido para la reacción es alto (de hasta 16 horas cuando las enzimas no están inmovilizadas).

Otro problema con las enzimas es su inactivación por la toxicidad del metanol y la inhibición por glicerol [54]. Actualmente el proceso con catalizadores de lipasa es bastante costoso lo que ha limitado su uso en la industria [20].

4.2. USO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Se han desarrollado nuevos procesos con catálisis heterogénea que resuelven muchos de los inconvenientes de usar catalizadores homogéneos como, por ejemplo, la dificultad de su separación y reutilización [55, 56].

Di Serio y colaboradores [57] probaron el desempeño de varios catalizadores básicos y ácidos en la reacción de transesterificación y esterificación de aceite de soya. En sus experimentos midieron la capacidad del catalizador para ser reutilizado y que tanto se veían afectados los catalizadores por un alto contenido de agua y ácidos grasos libres (FFA) en el aceite. La Tabla 5 resume los resultados que se obtuvieron con cada catalizador estudiado.

Tabla 5. Rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol en presencia de diferentes catalizadores heterogéneos. Adaptado de referencia [57].

Catalizador heterogéneo	Rendimiento aceite libre de FFA	Rendimiento aceite con 10% p/p de FFA	Rendimiento después de un uso con aceite 10% p/p de FFA
MgO (básico)	75%	75%	62%
TiO ₂ /SiO ₂ (ácido)	62%	40%	38%
VOPO ₄ •2H ₂ O (VOP)(ácido)	78%	72%	32%
Al(H ₂ O)] _{0.18} VO _{0.82} PO ₄ •2H ₂ O (AIVOP)(ácido)	79%	58%	33%

Aunque los más altos rendimientos de reacción para los aceites libres de FFA se obtuvieron con los catalizadores ácidos derivados del vanadil fosfato (VOPO₄•2H₂O), el catalizador básico de MgO tuvo el mayor rendimiento cuando la reacción se efectúa en aceites con alto contenido de ácidos grasos libres (FFA). El catalizador de MgO es además el que tiene la mayor reutilización, puesto que fue el

catalizador menos afectado en un segundo uso. Se establece que este catalizador puede perder actividad catalítica debida a la presencia de agua y que esto conlleva a la formación de jabones. Este es el mismo fenómeno de reacción secundaria que sucede con los catalizadores homogéneos básicos. Sin embargo, la ventaja del uso del catalizador MgO es que al ser un sólido es más sencillo retirarlo del efluente de productos del reactor. Por otra parte, los catalizadores ácidos derivados del vanadil fosfato pierden su actividad catalítica por efecto de la reducción debida al metanol, donde el vanadio se reduce de V^{5+} a V^{3+} . Los autores sugieren que con un proceso de calcinación los catalizadores derivados del vanadil fosfato restituyen su actividad catalítica, por lo que para su empleo a gran escala se deben regenerar periódicamente con procesos de calcinación.

Finalmente, para el catalizador de TiO_2 soportado en SiO_2 la desactivación presente está fuertemente relacionada con la presencia de agua, la cual interactúa negativamente con los sitios ácidos de Lewis. Este fenómeno también ocurre con otros catalizadores ácidos de Lewis como el aluminato de Zinc [57].

Con estos resultados podemos afirmar que aunque la catálisis heterogénea tiene la ventaja de permitir una fácil separación del catalizador, no es más rentable que la catálisis homogénea, ya que para los catalizadores básicos las materias primas deben seguir siendo aceites refinados y, para los catalizadores ácidos, la actividad catalítica tiende a perderse después de varias reutilizaciones [56-58]. Además, la catálisis heterogénea tiende a dar velocidades de reacción más lentas en comparación con la catálisis homogénea [29]. En este sentido, es necesario estudiar otras alternativas de producción de biodiesel que permitan altos rendimientos, pero sin la ocurrencia de reacciones secundarias. Una de las alternativas más prometedoras es el uso de fluidos supercríticos.

5. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Los fluidos supercríticos son aquellas sustancias que están a una presión y temperatura superior a su punto crítico (ver Figura 8). En esta condición los fluidos cambian dramáticamente sus propiedades; por ejemplo, sus densidades son menores a las de los líquidos y sus viscosidades son próximas a las de los gases, lo que facilita su movilidad. Todo esto convierte a los fluidos supercríticos en excelentes solventes [59].

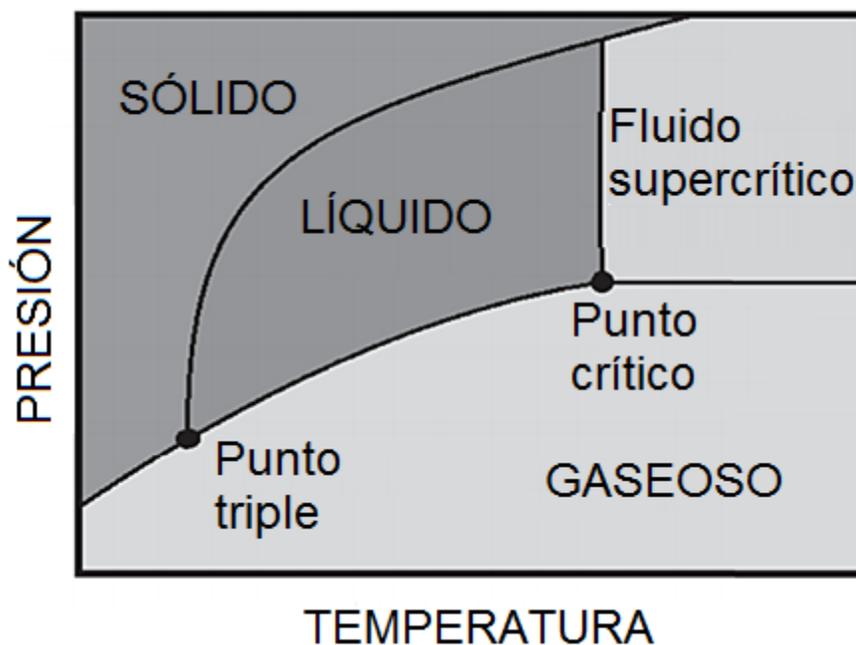


Figura 8. Diagrama de fases de una sustancia pura con el respectivo punto crítico . Adaptado de referencia [59].

La Tabla 6 nos permite comparar los puntos críticos de algunas sustancias involucradas en la producción de biodiesel.

Tabla 6. Temperatura y Presión crítica de algunas sustancias involucradas en la producción de biodiesel. Adaptado de referencia [60].

Sustancia	Temperatura Crítica	Presión Crítica
Agua	374,1 °C	22 MPa
Metanol	239,6 °C	8,1 MPa
Etanol	240,9 °C	6,15 MPa
Acetato de Metilo	233,6 °C	4,75 MPa
Dióxido de Carbono	31,2 °C	7,38 MPa

Saka y Kushdiana propusieron el uso de metanol supercrítico (MSC) para efectuar la transesterificación en la producción de biodiesel [61] debido a que, en condición supercrítica, el metanol es miscible con el aceite, lo cual mejora la conversión de la reacción y no genera reacciones secundarias de saponificación, facilitando el proceso de separación del glicerol y el biodiesel [62]. Como no se generan reacciones secundarias de saponificación no se requiere la exigencia de materias primas refinadas, por lo cual se disminuye el costo de la materia prima [20].

Lamentablemente el proceso de producción con MSC no es comercial porque para llegar a las condiciones supercríticas del metanol (o de cualquier alcohol en general) se requieren altas temperaturas, altas presiones y alta relación molar metanol/aceite (ver Tabla 7), lo cual puede hacer poco rentable el proceso si no se tienen en cuenta consideraciones de ahorro de energía en el diseño de la planta.

Hegel y colaboradores analizaron el equilibrio de fases entre el metanol y el aceite mientras aumentaban las condiciones de presión y temperatura. Para ello usaron un reactor con dos ventanas de vidrio de 1 cm de espesor[63]. Esto les permitió ver el equilibrio de fases a medida que aumentaban la presión y la temperatura hasta llegar a la condición supercrítica del metanol (239,6 °C y 8,1 MPa) donde la miscibilidad es completa y hay una sola fase [62]. El esquema del reactor puede

verse en la Figura 9. En la Tabla 7 se comparan las condiciones de operación de cada método de producción de biodiesel.

Tabla 7. Comparación de parámetros de los diferentes métodos de producción de biodiesel. Adaptado de referencia [30].

Parámetro	Método catalítico homogéneo	Método catalítico heterogéneo	Método enzimático	Método con metanol supercrítico
Tiempo de reacción	0,5-4 h	0,5-3 h	1-8 h	2-4 min
Condiciones de reacción	0,1 MPa 30-56 °C	0,1-5 MPa 30-200 °C	0,1 MPa 35-40 °C	>8,09 MPa >239,4 °C
Impurezas a remover	Metanol, catalizador, jabones	Metanol y catalizador	Metanol y enzimas	Metanol
Relación molar Metanol/Aceite	6/1	9/1	6/1	42/1

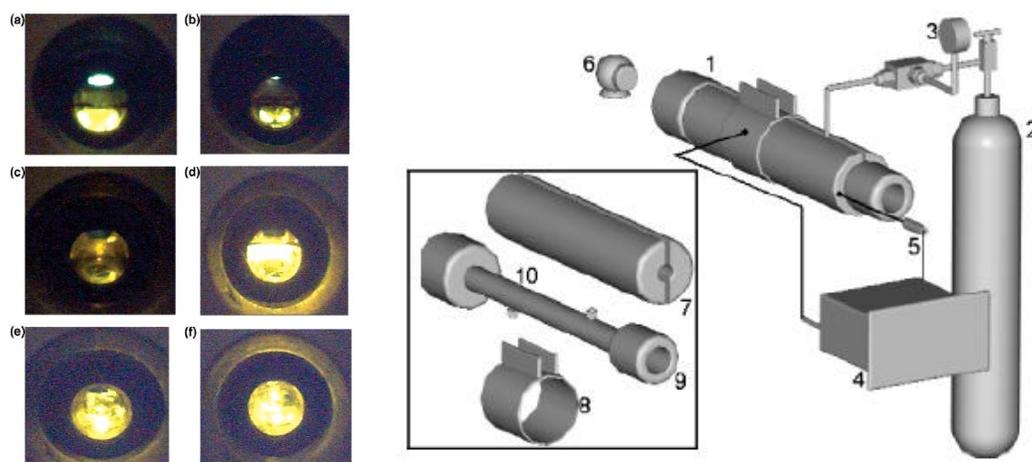


Figura 9. 1) Reactor con mirilla usado para el análisis del equilibrio de fases durante la transesterificación supercrítica con metanol. 2) Tanque. 3) Medidor de presión. 4-5) sensores de temperatura. 6) cámara para captura de imágenes. 7-10) partes del reactor. a),b) equilibrio LLV. c),d) equilibrio LV (región subcrítica). e),f) una sola fase L (región supercrítica). Adaptado de referencia [35].

En la primera etapa del experimento cuando la temperatura es de 25°C y la presión es de 0,86 MPa hay un equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV) entre el metanol y el aceite [64], el metanol no se mezcla con el aceite y además parte del metanol se evapora. Cuando se llega a una presión y temperatura cercanas al punto crítico se denomina región subcrítica, donde el metanol y el aceite comienzan a ser miscibles entre sí y se forma un equilibrio líquido-vapor (LV). La miscibilidad completa se logra al alcanzar el punto crítico del metanol donde solo hay una fase líquida (L) y por tanto la transesterificación se favorece permitiendo un alto rendimiento y una alta velocidad de reacción sin el uso de catalizadores (ver la Figura 9).

En el proceso de producción de biodiesel con fluidos supercríticos, al no tener componentes saponificados, la separación del biodiesel de la fase glicerol a la salida del reactor es mucho más sencilla y económica [20, 62]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente se requieren altas temperaturas y presiones para llegar a la condición supercrítica (239°C y 8,1 MPa para el caso del metanol), esto en comparación con el proceso catalítico convencional que es a presión atmosférica y temperaturas menores a 150°C [29]. Estas condiciones de operación tan severas son la gran limitante de los procesos con fluidos supercríticos, pues se requiere una gran cantidad de energía para llegar a las condiciones supercríticas del alcohol haciendo que el proceso no sea tan rentable [20]. Actualmente existen muchas alternativas que buscan hacer el proceso de producción de biodiesel con fluidos supercríticos mucho más económico. Por lo general, se han sugerido tecnologías alternativas que minimicen las condiciones de operación para tener las ventajas del uso de fluidos supercríticos sin tener que llegar a temperaturas y presiones tan altas [65].

En la

Figura **10** se muestra el esquema básico del proceso de producción de biodiesel con metanol supercrítico.

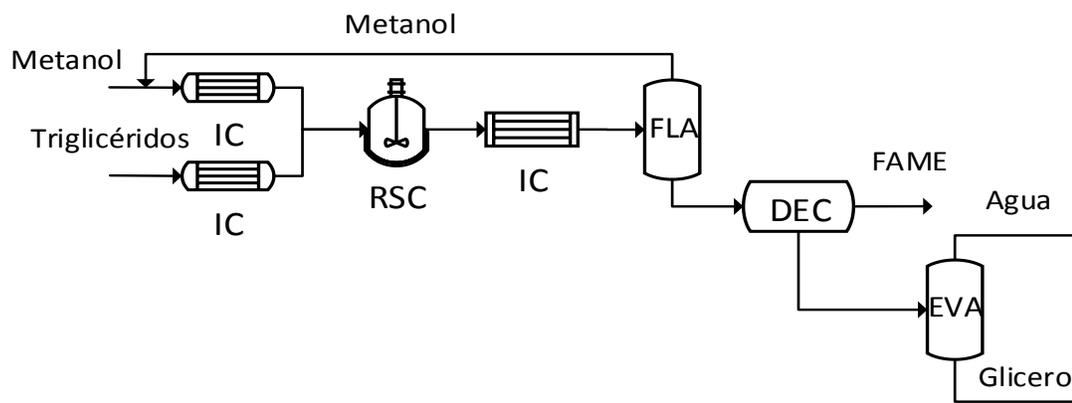


Figura 10. Diagrama general de proceso de producción supercrítico de biodiesel. IC: intercambiador de calor, CON: condensador, DEC: decantador, RSC: reactor supercrítico, EVA: evaporador, FLA: destilador flash. Adaptado de referencia [66].

Vélez y colaboradores midieron las condiciones de temperatura y presión en las que se obtenía miscibilidad completa entre el metanol y el aceite (zona homogénea), luego determinaron el rendimiento de la reacción a 633 K (360 °C) para el aceite de girasol y aceite de coco [67]. Los resultados de sus experimentos se resumen en la Tabla 8. Se puede concluir que la transesterificación supercrítica tiene altos rendimientos, donde estos rendimientos aumentan en la medida que haya mayor presión, mayor temperatura y mayor relación molar metanol/aceite.

Tabla 8. Rendimiento de la reacción de transesterificación en condición supercrítica con aceites de girasol y de coco. Adaptado de referencia [67].

Mezcla inicial	Relación molar metanol/aceite	Transición a zona homogénea		Rendimiento F_y a 360 °C
		Temperatura	Presión	
Metanol/aceite de girasol	40	275 °C	11,2 MPa	95,4%
Metanol/aceite de coco	40	298 °C	11,6 MPa	90,0%
Metanol/aceite de girasol	25	333 °C	15,3 MPa	86,2%

5.1. EFECTO DEL TIPO DE REACTIVO ESTERIFICANTE EN CONDICIÓN SUPERCRÍTICA

Farobie y Matsumura analizaron el efecto del tipo de reactivo esterificante (alcohol o éter) usado en la transesterificación para ver su impacto en el rendimiento de biodiesel [68]. Para esto, realizaron ensayos en un reactor continuo en espiral[69] a las condiciones supercríticas de 20 MPa y temperaturas de 270°C, 300°C, 350°C y 400°C, con metanol, etanol y terbutil metil éter (MTBE) como reactantes para convertir aceite de canola en biodiesel. Aunque el terbutil metil éter puede alcanzar la condición crítica a 10 MPa, los autores colocaron la presión en 20 MPa para tener las tres sustancias en estado supercrítico y poder evaluar, a las mismas condiciones, el rendimiento con los tres reactivos esterificantes. Los resultados mostraron que el metanol supercrítico siempre dio el mayor rendimiento. Sin embargo, a mayor temperatura el rendimiento de biodiesel (FAME) es similar con los tres reactantes. Se evidencia que a 350°C, 20 MPa y una relación molar aceite/metanol de 1/40 se alcanza un rendimiento del 100% de biodiesel con un tiempo de residencia de 10 minutos tanto para el metanol como para el etanol, y de 30 minutos para el terbutil metil éter, los autores atribuyen la mayor velocidad de reacción con el metanol por el efecto estérico, debido a que la molécula de metanol por su menor tamaño favorece el ataque del oxígeno sobre el carbono del grupo carbonilo de los triglicéridos [68, 70].

Aunque la velocidad de reacción de la transesterificación con el terbutil metil éter (MTBE) es menor que con el metanol (debido al mayor impedimento estérico), el subproducto generado, ter-butyl-éter de glicerol (GTBE), es un compuesto que puede ser usado como aditivo de la gasolina porque aumenta el índice de octano. Por tanto el GTBE tendría un valor de mercado superior al glicerol [71] (ver Figura 15).

5.2. FACTORES CINÉTICOS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN SUPERCRÍTICA

5.2.1. Orden de reacción en la transesterificación con metanol supercrítico

La expresión de la ley de velocidad de la reacción de transesterificación supercrítica con metanol se puede escribir en términos de la concentración de triglicéridos (C_A) o en términos de la concentración de metanol (C_B) en cuyo caso es necesario dividir la concentración de metanol en 3 debido a su coeficiente estequiométrico en la reacción de transesterificación balanceada (ecuación 1).

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{dC_B}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (1)$$

Donde k es la constante de velocidad, y α y β son los órdenes de reacción del metanol y los triglicéridos respectivamente.

Por principio de Le Chatelier es necesario colocar un exceso de metanol para desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos. Este exceso de metanol es lo bastante grande (por ejemplo, una relación molar 42/1 metanol/aceite) como para considerar que la concentración de metanol permanece constante, entonces se agrupa la constante de velocidad con esta concentración en un solo valor, dejando solamente las variables tiempo y concentración de triglicéridos del aceite (ecuación 3) [72].

$$\acute{k} = kC_B^\beta \quad (2)$$

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \acute{k}C_A^\alpha \quad (3)$$

Reordenando la ecuación diferencial e integrando la concentración y el tiempo, quedaría la ecuación 5, donde C_0 es la concentración inicial de triglicéridos:

$$\frac{dC_A}{C_A^\alpha} = -k dt \quad (4)$$

$$\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^\alpha} = \int_0^t -k dt \quad (5)$$

Si se utiliza el método integral para hallar los valores tanto de la constante de velocidad como para hallar el orden de la reacción entonces se tienen tres posibles modelos para el orden de reacción; el de pseudo orden 0, 1 y 2, donde cada uno supone una expresión matemática diferente.

Una vez obtenidos los datos experimentales de las velocidades de reacción, se aplican los tres modelos y se elige el que mejor represente los datos. Si se usa el modelo de pseudo orden cero entonces la integración quedaría expresada en términos de la concentración final de triglicéridos (ecuación 9):

$$\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^0} = \int_0^t -k dt \quad (6)$$

$$\int_{C_0}^{C_A} dC_A = \int_0^t -k dt \quad (7)$$

$$C_A - C_0 = -kt \quad (8)$$

$$C_A = C_0 - kt \quad (9)$$

Si se realiza la integración con el pseudo orden 1 entonces la integración daría como resultado una función exponencial (ecuación 13):

$$\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t -k dt \quad (10)$$

$$\ln C_A - \ln C_0 = -kt \quad (11)$$

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_0} \right) = -kt \quad (12)$$

$$C_A = C_0 e^{-kt} \quad (13)$$

Y finalmente si se utiliza el modelo de segundo orden, la integración quedaría expresada como una suma de términos (ecuación 17):

$$\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t -k dt \quad (14)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_0} = k dt \quad (15)$$

$$\frac{1}{C_A} = k dt + \frac{1}{C_0} \quad (16)$$

$$C_A = \left(k dt + \frac{1}{C_0} \right)^{-1} \quad (17)$$

Si se reescriben las ecuaciones y se reagrupan usando las siguientes definiciones (ecuaciones 18 y 19):

$$X_{(conversión)} = 1 - \frac{C_A}{C_0} \quad (18)$$

$$\dot{k} = \dot{k}C_0^{(\alpha-1)} \quad (19)$$

Donde α es el orden de reacción con respecto a los triglicéridos (que puede tomar los valores 0, 1 o 2), y $X_{(conversión)}$ se define como la división entre las moles que reaccionaron y las moles iniciales de triglicéridos, entonces las velocidades de reacción quedan expresadas de manera sencilla como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Ecuaciones para la velocidad de reacción en la transesterificación supercrítica de aceites con metanol. Adaptado de referencia [72].

Pseudo orden de reacción	Velocidad de reacción en términos de C_A	Velocidad de reacción en términos de X
0	$C_A = C_0 - \dot{k}t$	$1 - X = 1 - \dot{k}t$
1	$C_A = C_0 e^{-\dot{k}t}$	$1 - X = e^{-\dot{k}t}$
2	$C_A = \left(\dot{k}t + \frac{1}{C_0} \right)^{-1}$	$1 - X = (1 + \dot{k}t)^{-1}$

Los autores determinaron los factores cinéticos con diversos tipos de aceites entre los que están el aceite de castor, aceite de jatrofa, aceite de pongamia, aceite de tabaco, aceite de soya y el aceite de cera de jojoba. Para ello realizaron varias mediciones de la velocidad de reacción en un rango de temperatura de 250°C a 350 °C y variando la presión de 12 a 43 MPa.

Para determinar cuál era el modelo cinético que se ajustaba a los datos experimentales usaron parámetros estadísticos como el coeficiente de determinación R^2 , el error cuadrático medio MSE y el error cuadrático sumado SSE. Estos valores demostraron que el modelo que más se ajustaba para los aceites de castor, jatrofa, pongamia, tabaco y soya era el de pseudo primer orden, donde los valores estadísticos de R^2 fueron mayores a 0,985, los valores de MSE menores a 0,002 y de SSE menores a 0,012. Para el caso del aceite de cera de jojoba el mejor modelo cinético fue el de pseudo segundo orden [72].

5.2.2. Constante de velocidad en la transesterificación con metanol supercrítico

Usando el modelo cinético de primer orden se obtienen diferentes valores para la constante de velocidad en el rango de temperatura 250°C a 350°C. Si se grafica el logaritmo natural de la constante de velocidad k con respecto al inverso de la temperatura es posible encontrar el valor del factor pre exponencial y de la energía de activación, esto según la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (20)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

Donde la pendiente de la gráfica será el factor pre exponencial A y el corte con el eje vertical será la energía de activación E_a dividida entre R (constante universal de los gases ideales) y T (temperatura). La Tabla 10 resume los valores de estas constantes cinéticas para los diferentes tipos de aceites al ser transesterificados con metanol supercrítico.

Tabla 10. Valores de energía de activación y factor pre exponencial para diferentes tipos de aceites en la reacción de transesterificación supercrítica con metanol. Adaptado de referencia [72].

Tipo de aceite	Factor pre exponencial A (min ⁻¹)	Energía de activación Ea (kJ • mol ⁻¹)
Aceite de castor	13,97	25,79
Aceite de jatrofa	399,02	39,74
Aceite de pongamia	1,69 x10 ⁴	58,40
Aceite de tabaco	1,53 x10 ³	46,87
Aceite de soya	3,22 x10 ⁵	73,92
Aceite de cera de jojoba	1,12 x10 ⁷	101,26

5.3. ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA REACCIÓN DE TRANSÉSTERIFICACIÓN SUPERCRÍTICA

Además de la ecuación de Arrhenius para describir la variación de la constante de velocidad con la temperatura, existe la ecuación de Eyring, que se basa en la teoría del estado de transición y en la termodinámica estadística para expresar la constante de velocidad en términos de la temperatura y de la energía libre de Gibbs. La ventaja de la ecuación de Eyring es que nos permite hallar el cambio en la energía libre de Gibbs y con ella el valor del cambio en la entropía y la entalpía de la reacción (ecuación 22):

$$k = k^\ddagger \frac{k_B T}{h} e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (22)$$

Donde k es la constante de velocidad (min⁻¹), k^\ddagger es el coeficiente de transición (que es 1 para la reacción), k_B es la constante de Boltzmann (1,38x10⁻²³J•K⁻¹), h es la constante de Planck (6,63x10⁻³⁴J•s), ΔG es el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción (J/mol), R es la constante universal de los gases (8,314 J/mol•K) y T la temperatura (K).

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(k^\ddagger \frac{k_B}{h} e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \right) \quad (23)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (24)$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(k^\ddagger \frac{k_B}{h} e^{\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right)} \right) \quad (25)$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(k^\ddagger \frac{k_B}{h} \right) + \left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} \right) \quad (26)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \left[\ln k^\ddagger \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S}{R} \right] \quad (27)$$

Con esta última ecuación se pueden graficar los valores de velocidad k contra el inverso de la temperatura T , la pendiente de dicha función será ΔH el cambio en la entalpía, y el intercepto con el eje 'y' será ΔS el cambio en la entropía. La Tabla 11 resume los valores obtenidos por los autores en los ensayos con los diferentes tipos de aceites.

Tabla 11. Valores de cambio en la entalpía y la entropía para la reacción de transesterificación supercrítica con metanol. Adaptado de referencia [72].

Tipo de aceite	Rango de temperatura	Presión	ΔH kJ/mol	ΔS kJ/(mol·K)
Aceite de castor	250-350°C	20 MPa	30,54	-0,22
Aceite de Jatrofa	250-350°C	20-21 MPa	6,45	-0,25
Aceite de pongamia	250-400°C	19-20 MPa	42,15	-0,26
Aceite de soya	240-280°C	28 MPa	51,49	-0,18
Aceite de cera de jojoba	250-350°C	12-42 MPa	110,8	-0,10

Es importante aclarar que, para los aceites de castor, Jatrofa y pongamia se usó una relación molar metanol/aceite de 40/1, mientras que para el aceite de soya fue de 42/1 y para el aceite de cera de jojoba fue de 15/1. De los valores de entalpía se encuentra que la reacción de transesterificación supercrítica con metanol es endotérmica, es decir que hay que suministrar energía para lograr la conversión hacia los productos. También hay una disminución de la entropía de reacción lo que indica que hay un estado de mayor ordenamiento en el estado de transición y en los productos que en los reactivos.

Finalmente, los altos valores del factor pre-exponencial y las bajas energías de activación explican la tendencia a altas velocidades de la reacción. Sin embargo, la energía libre de Gibbs en todos los casos es positiva, por lo cual la reacción es desfavorable, lo que explica porque son necesarias condiciones de temperatura y presión altas para lograr mejores rendimientos [72].

6. ALTERNATIVAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Como se mencionó anteriormente, las densidades de los fluidos supercríticos son menores a las de los líquidos y sus viscosidades son próximas a las de los gases. Estas características convierten a los fluidos supercríticos en excelentes solventes, teniendo varias aplicaciones en los procesos de producción de biodiesel [59]. A continuación se abordará en detalle cada aplicación.

6.1. USO DE CO-SOLVENTES EN LA TRANSESTERIFICACIÓN SUPERCRÍTICA

En la transesterificación supercrítica los co-solventes como propano o CO₂ [73] son agregados a los reactivos y ayudan a obtener la miscibilidad completa entre el alcohol y el aceite en condiciones de temperatura, presión y relación molar alcohol/aceite mucho más bajas [20, 74]. Sin embargo, el uso de co-solventes en la producción de biodiesel va más allá de obtener miscibilidades altas entre el alcohol y el aceite a condiciones más suaves, también son usados en la extracción del aceite de semillas. Esto permite incluso que la extracción del aceite y su transesterificación se lleven a cabo simultáneamente y no como procesos separados, aumentando la eficiencia del proceso al disminuir el tiempo de procesamiento y las etapas de pretratamiento.

Lim y Teong Lee realizaron experimentos con diferentes co-solventes para realizar el proceso de extracción y transesterificación supercrítica simultánea (SET) [75]. El objetivo del experimento era encontrar la concentración y tipo de co-solvente óptimo que favoreciera la extracción del aceite y que a la vez permitiera altas conversiones a presiones y temperaturas más bajas.

Para evaluar la extracción de aceite por parte de cada co-solvente midieron la cantidad extraída en condición supercrítica y la compararon con la extracción Soxhlet usando el mismo co-solvente, así expresaron la eficiencia de la extracción como %p/p:

$$E_y \left(\% \frac{p}{p} \right) = \frac{g \text{ extracto de extracción supercrítica}}{g \text{ extracto de extracción Soxhlet}} * 100\% \quad (28)$$

Para este paso usaron un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (FID) para medir la cantidad de aceite que se convirtió en ésteres metílicos, luego evaluaron con la misma extracción Soxhlet la cantidad de aceite que quedó sin extraer en las semillas después de la extracción y transesterificación supercríticas simultáneas [76]. Para calcular el rendimiento en la transesterificación supercrítica usaron la siguiente expresión en %p/p:

$$F_y \left(\% \frac{p}{p} \right) = \frac{\left(\sum \text{concentración FAME} \left(\frac{g}{ml} \right) \right) (\text{volumen FAME}(ml))}{g \text{ extracto de extracción Soxhlet}} * 100\% \quad (29)$$

Los resultados mostraron que no siempre el co-solvente que tiene los mejores rendimientos de extracción supercrítica favorece a la vez la transesterificación, y que la concentración del co-solvente es un factor determinante debido a que demasiado co-solvente en la mezcla de reacción puede diluir los reactivos y favorecer el equilibrio de la reacción inversa disminuyendo la conversión a ésteres. La Tabla 12 resume los resultados de cada co-solvente en la extracción y transesterificación supercrítica simultánea [75]:

Tabla 12. Eficiencia de extracción y rendimiento para varios co-solventes en la transesterificación y extracción supercrítica simultánea. Adaptado de referencia [75]

Co-solvente	Eficiencia de la extracción(E_y)	Rendimiento(F_y)
Pentano	95%	88%
Heptano	115%	80%
tolueno	93%	80%
THF	104%	77%
CO ₂	107%	102%
N ₂	93%	90%

Los resultados mostrados en la Tabla 12 fueron a una temperatura de 300°C, un tiempo de reacción de 30 minutos, una relación metanol/sólido de 5 mL/g, una presión de 50 bares y una relación co-solvente/sólido de 5 mL/g. La base de comparación para medir la eficiencia de la extracción fue la extracción Soxhlet. En algunos casos la extracción supercrítica puede extraer más aceite de las semillas que la extracción Soxhlet, por lo cual se ven eficiencias de extracción y rendimientos de transesterificación superiores al 100%. El tipo de semillas usadas fueron *Jatropha curcas*. Al optimizar los valores los autores encontraron que uno de los co-solventes más prometedores era el CO₂, que además es fácil de separar de los productos al final del proceso [75].

6.2. CATALIZADORES EN CONDICIÓN SUPERCRÍTICA

Se ha investigado la aplicación de MgO y CaO como catalizadores heterogéneos con MSC [1]. Por ejemplo, Wang y colaboradores probaron como catalizador nano-MgO en la reacción de transesterificación con metanol supercrítico, encontrando que el catalizador efectivamente aumenta la velocidad de la reacción y que además se puede separar fácilmente del medio de reacción mediante una centrifugación,

por lo que el proceso de separación a la salida del reactor es mucho más económico que con los catalizadores homogéneos. Con el uso de 3% p/p de nano-MgO la reacción de transesterificación se completó (rendimiento del 99.28%) en 10 min a 533 K (260 °C), 30 MPa y una relación molar de metanol/aceite de soya de 36/1. Sin embargo, los autores encontraron que si se agrega una cantidad más alta de catalizador ocurre un efecto adverso debido a la reacción de glicerólisis de los triglicéridos, reacción también catalizada por el nano-MgO y que interrumpe la conversión de triglicéridos en esteres metílicos (FAME). En la Figura 11 se muestra esta reacción secundaria.

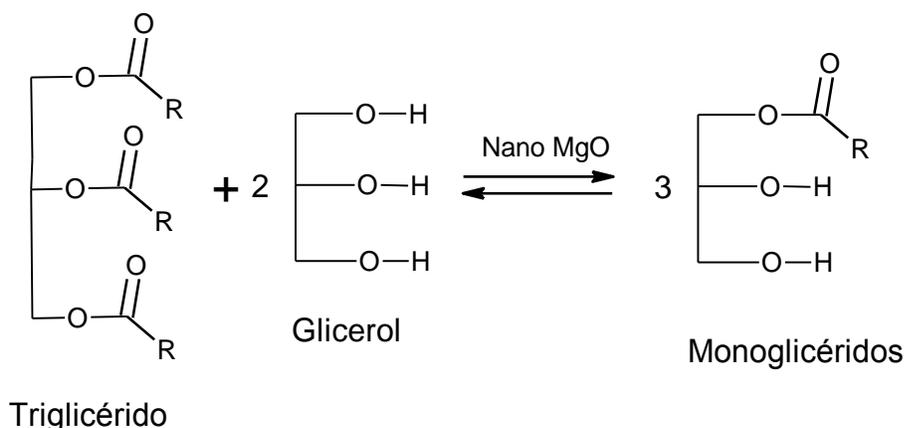


Figura 11. Reacción de glicerólisis catalizada por nano-MgO para producir monoglicéridos.

El efecto del aumento de la velocidad de reacción de transesterificación supercrítica con metanol puede verse en la Figura 12. Cuando la cantidad de catalizador aumenta más allá del 3% p/p, el rendimiento comienza a disminuir con el tiempo debido a la reacción de glicerólisis. Estos resultados fueron obtenidos a una temperatura de 523 K (250 °C), 24 MPa y una relación molar metanol/aceite de 36/1 [77].

Dentro de la catálisis heterogénea también se encuentra la aplicación de catalizadores carbonosos sulfonados para la transesterificación de aceites vegetales [78] (que se tratara en la sección 6.6). Se han investigado incluso la utilización del mismo catalizador homogéneo de NaOH en la producción de biodiesel pero con metanol supercrítico [79, 80].

Wang y colaboradores probaron la transesterificación con el catalizador NaOH en condición supercrítica, cuya reacción fue llevada a cabo con metanol y aceite de colza en relación molar 36/1 metanol/aceite, a una temperatura y presión máxima de 350°C y 45 MPa. Evidentemente el catalizador mejora la velocidad de reacción, pero incluso con las condiciones supercríticas del metanol ocurren reacciones de saponificación [79], lo cual es una gran desventaja respecto al proceso supercrítico sin catalizador. Por otro lado, el proceso de separación del catalizador vuelve a ser costoso como en el proceso convencional de producción de biodiesel [80].

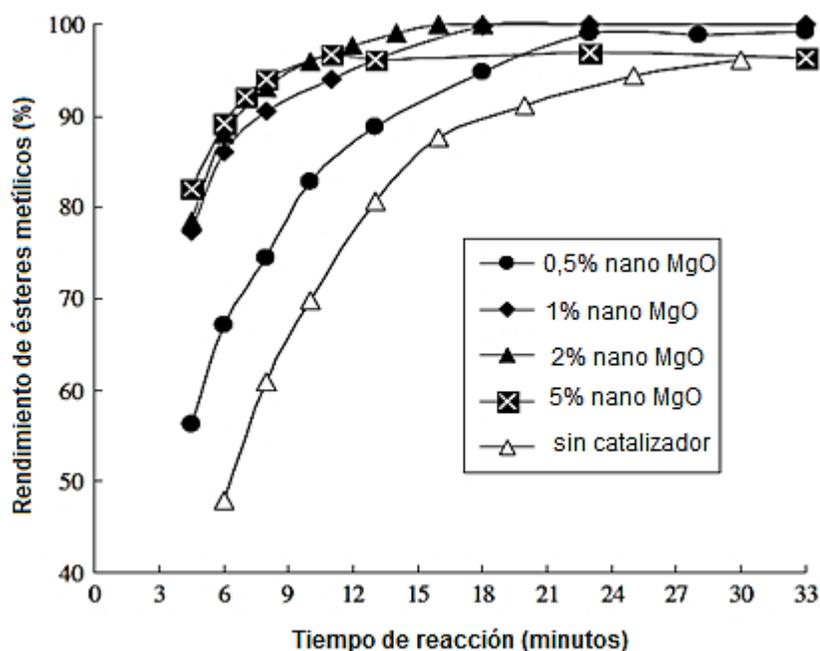


Figura 12. Rendimientos de la reacción de transesterificación supercrítica con metanol y diferentes %p/p de catalizador nano-MgO. Las condiciones de reacción fueron de 24 MPa, 523 K (250°C) y una relación molar metanol aceite de 36/1. Adaptado de referencia [1].

6.3. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN EN DOS ETAPAS

Saka y Minami propusieron usar la reacción de transesterificación, en dos etapas, en reactores independientes para reducir las condiciones de operación y conseguir rendimientos altos. En el primer paso se efectúa una reacción de hidrólisis del aceite con agua en condición subcrítica, es decir por debajo del punto crítico del agua (374°C y 22 MPa). En esta hidrólisis los triglicéridos son convertidos totalmente a ácidos grasos libres y glicerol (ver Figura 5), después se efectúa la reacción de esterificación de Fisher de estos ácidos grasos libres con el metanol en condición supercrítica (ver Figura 3). Las condiciones de operación de la reacción en dos etapas son de 270°C y 7 MPa mientras que en la reacción con metanol supercrítico en una sola etapa las condiciones óptimas son 350°C y presión de 20 MPa. De la primera etapa vuelve a obtenerse glicerol como subproducto y en la segunda etapa agua como subproducto [81, 82].

Los autores también encontraron que en la reacción de hidrólisis los ácidos grasos producidos tienen un efecto autocatalítico al protonarse, favoreciendo la reacción hacia los productos. Esto explica la razón por la cual en la hidrólisis de triglicéridos sin ácidos grasos libres el tiempo de reacción fue de 60 minutos, mientras que al hidrolizar triglicéridos con 10% p/p de ácidos grasos libres el tiempo de reacción fue de 40 minutos. En ambos casos el rendimiento alcanzado fue del 90%. En la Figura 13 se resume el proceso.

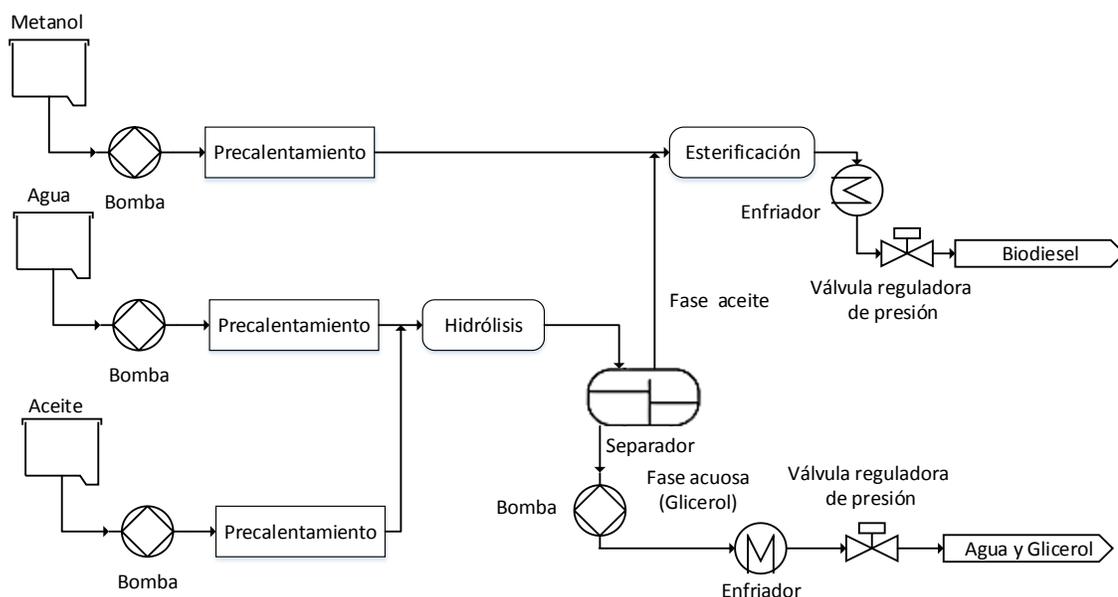


Figura 13. Diagrama del proceso de producción supercrítico en dos etapas para la producción de biodiesel. Adaptado de referencia [43].

6.4. USO DE REACTORES CON SEPARACIÓN INTERMEDIA EN LA TRANSESTERIFICACIÓN SUPERCRÍTICA

Otra opción para la reacción en dos etapas es la de dos reactores con separación intermedia de glicerol propuesta por D'ippolito y colaboradores. En este proceso al llegar a las condiciones críticas del metanol se procede a la reacción de transesterificación del aceite, pero la reacción es seguida por un proceso de separación de glicerol en un decantador. Después los reactantes que quedan sin reaccionar continúan hacia otro reactor para volver a hacer la transesterificación. Esto permite una mayor conversión debido al principio de Le Chatelier. Al remover el glicerol el equilibrio se desplaza hacia los productos. El proceso total permite alcanzar altos rendimientos, pero bajo condiciones más moderadas que las del proceso supercrítico en un solo paso. Por ejemplo, el rango de temperatura pasa de 270-350°C a 275-290°C, la presión se reduce de 14-40 MPa a un rango de 10-

11 MPa y, además, la relación molar metanol/aceite se reduce de 42/1 a 10/1. Los autores simularon este proceso tomando datos experimentales y, en su modelo, tuvieron consideraciones de minimización de consumo energético para hallar condiciones de operación que permitieran el mayor ahorro en cuanto al gasto energético [83]. La Figura 14 representa el diagrama del proceso.

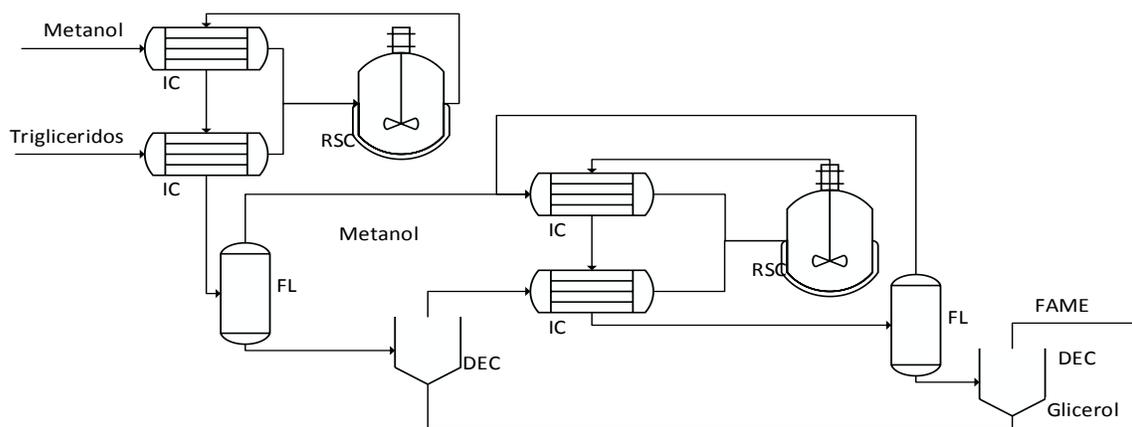


Figura 14. Diagrama de flujo del proceso para la producción supercrítica de biodiesel con reactor dual. IC: intercambiador de calor, DEC: decantador, RSC: reactor de transesterificación supercrítica, FL: separador flash. Adaptado de referencia [83].

6.5. VARIACIÓN DEL REACTIVO ESTERIFICANTE PARA LA GENERACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE MAYOR VALOR AGREGADO

Otras tecnologías se han sugerido para hacer más viable el proceso sin modificar las condiciones de operación, como la generación de subproductos de mayor valor agregado. Un ejemplo es la transesterificación con acetato de metilo supercrítico [29], donde en vez de producir glicerina como producto secundario, se produce triacetin [84], un éster que funciona como aditivo para el biodiesel y mejora su

rendimiento en condiciones de bajas temperaturas. Este subproducto tiene mucho mayor valor en el mercado que la glicerina [85], por lo que puede hacer el proceso más rentable.

La transesterificación puede hacerse no solo con alcoholes, sino también con éteres, carbonatos e incluso con otros ésteres [69]. La diferencia estará en el subproducto obtenido y en el rendimiento alcanzado. Cuando se usan alcoholes como reactantes se obtiene el biodiesel y como subproducto glicerol, en cambio con un éster como el metil acetato se obtiene biodiesel y triacetin. Con un éter como el terbutil metil éter se tendrá como subproducto glicerol terbutil éter (GTBE) [69]. Por último, con metil carbonato se obtendrá biodiesel y dicarbonato de glicerol. La Figura 15 resume algunas rutas para la producción de biodiesel con diferentes reactivos esterificantes [69].

6.5.1. Dicarbonato de glicerol como subproducto de transesterificación

Cuando se realiza la transesterificación de aceites con metanol se obtiene como subproducto glicerina. Para obtener mayor rentabilidad en el proceso de producción de biodiesel la glicerina con alto grado de pureza es vendida a la industria farmacéutica, pero debido a la creciente producción de biodiesel existe una sobreproducción de glicerina cruda, lo que genera que su valor de venta en el mercado sea bastante bajo [84]. Por esta razón Fabbri y colaboradores sugirieron realizar la reacción de transesterificación con dimetil carbonato, pues el subproducto con esta reacción es dicarbonato de glicerol que sirve como aditivo al biodiesel [86]. El dicarbonato de glicerol mejora el punto de inflamabilidad del biodiesel, pero aumenta su viscosidad y deteriora su punto de fluidez. En la Tabla 13 se resumen las propiedades del biodiesel puro comparado con el biodiesel con aditivo de dicarbonato de glicerol [86, 87].

Tabla 13. Propiedades del biodiesel puro y biodiesel con aditivo de dicarbonato de glicerol. Adaptado de referencia [86].

Propiedades	Biodiesel por reacción con metanol	Biodiesel con aditivo dicarbonato de glicerol
Número de cetano	50,9	50,1
Densidad	0,885 kg/m ³ a 15°C	0,887 kg/m ³ a 15°C
Punto de inflamabilidad	131 °C	160°C
Valor calorífico neto	35,55 MJ/kg	36,31 MJ/kg
Viscosidad cinemática	4,1 cSt a 40°C	5,6 cSt a 40°C
Punto de fluidez	-3,8 °C	-2 °C

Por tanto, el dicarbonato de glicerol no es un buen aditivo para el biodiesel debido a que aumenta su viscosidad y deteriora el punto de fluidez, lo que lo hace poco apto para su uso en países con climas muy fríos. Sin embargo, el dicarbonato de glicerol puede ser aprovechado como producto de mayor valor agregado que el glicerol ya que tiene un precio de mercado más alto [71, 88].

Farobie y colaboradores encontraron que el rendimiento de la reacción de transesterificación supercrítica en general con cualquier agente esterificante aumenta con la temperatura, pero disminuye para temperaturas superiores a 400 °C debido a la descomposición térmica [71].

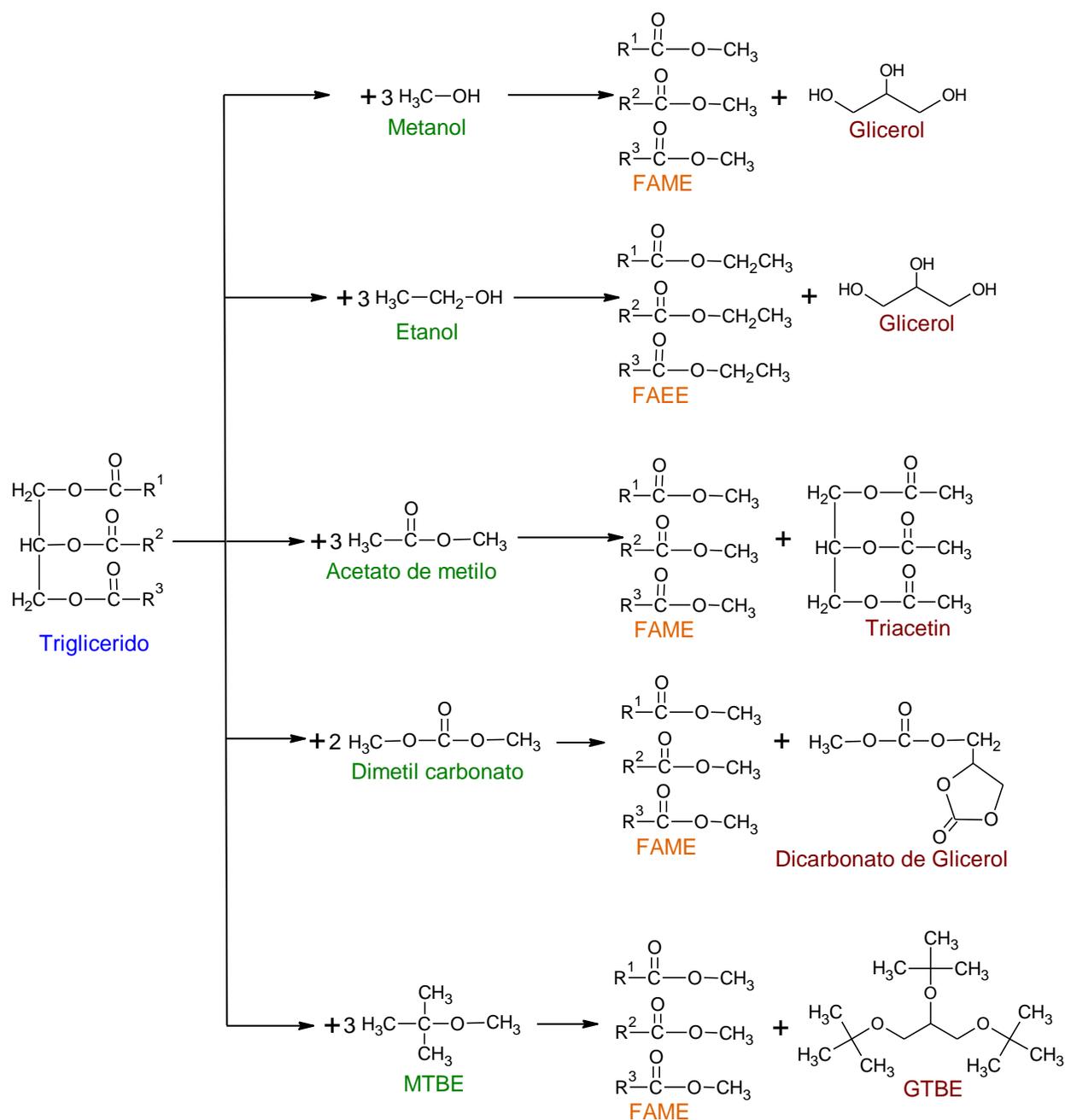


Figura 15. Esquema de rutas sintéticas para la obtención de biodiesel y sus subproductos empleando diferentes reactivos esterificantes. Adaptado de referencia [69].

6.5.2. Triacetin como producto de transesterificación y su uso como aditivo al biodiesel

Saka e Isayama sugirieron usar el proceso de producción de biodiesel bajo condiciones supercríticas utilizando como reactivo esterificante acetato de metilo en vez de metanol. En esta reacción el subproducto formado es triacetin en lugar de glicerol (ver la Figura 16). El triacetin es un aditivo para el biodiesel por lo que puede usarse directamente como combustible en mezcla con el biodiesel [84]. En sus experimentos los autores lograron alcanzar rendimientos superiores al 90% para los ésteres metílicos a partir de aceite de colza, con condiciones de reacción supercríticas de 20 MPa, 320°C y un tiempo de reacción de 60 minutos. Comparado con el proceso de transesterificación con metanol, el acetato de metilo es menos reactivo y, debido a esto se requieren condiciones más severas para obtener el mismo rendimiento que con el metanol [84]. La reacción de triglicéridos con acetato de metilo se puede ver en la Figura 16.

El uso de agua es una alternativa para minimizar las condiciones del proceso de transesterificación con acetato de metilo supercrítico, ya que disminuye la temperatura necesaria para alcanzar altos rendimientos, esto se debe a que el agua aumenta la velocidad de la reacción por efecto de la hidrólisis de triglicéridos (ver la Figura 5), produciendo los ácidos grasos respectivos que reaccionan con el acetato de metilo y producen biodiesel (ver la Figura 17). Posteriormente el triacetin se forma de la reacción del glicerol con el ácido acético formado como subproducto del biodiesel, como se ve en la Figura 18.

Ridwan y colaboradores realizaron experimentos para ver el efecto de agregar agua a la reacción de transesterificación supercrítica con acetato de metilo, logrando un rendimiento de FAME del 97% a una temperatura de 305°C y 20 MPa, esto con el uso de 8,2% p/p de agua en la mezcla de reacción. La Tabla 14 resume los

resultados de los investigadores y la comparación con el proceso de transesterificación con acetato de metilo puro [89].

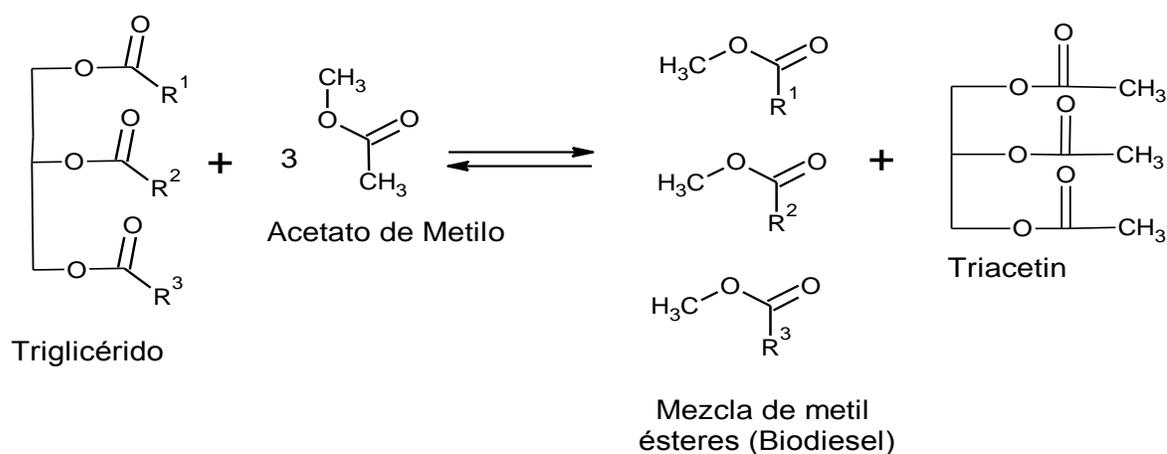


Figura 16. Reacción de transesterificación de triglicéridos con acetato de metilo para producir biodiesel y triacetin.

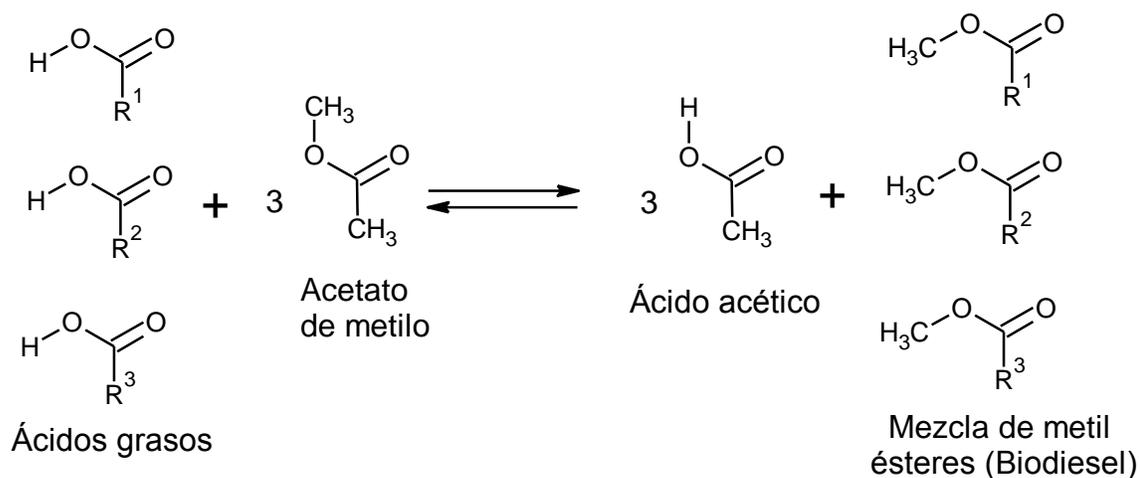


Figura 17. Reacción del acetato de metilo con los ácidos grasos producidos en la hidrólisis de triglicéridos.

esta mejora el número de cetano disminuye cuando se usa el triacetin como aditivo del biodiesel. La Tabla 15 compara las propiedades del biodiesel puro con el biodiesel mezclado con aditivo de triacetin [84].

Tabla 15. Comparación de propiedades del biodiesel puro y en mezcla con aditivo triacetin. Adaptado de referencia [84].

Propiedades	Biodiesel	Biodiesel – triacetin (relación 3 mol oleato de metilo/1 mol triacetin)
Número de cetano	86,3	64,5
Densidad	0,88 kg/m ³ a 15°C	0,92 kg/m ³ a 15°C
Punto de inflamabilidad	170,5 °C	154,4°C
Viscosidad cinemática	4,4 cSt a 40°C	4,5 cSt a 40°C
Punto de fluidez	-16 °C	-18 °C

6.6. USO DE CATALIZADORES CARBONOSOS SULFONADOS

Una de las materias primas más usadas actualmente para la producción de biodiesel es el aceite de palma [53, 90]. El aceite de palma es extraído de la parte carnosa del fruto de la palma africana y, de la almendra del fruto de la palma se extrae una torta de palmiste. Normalmente esta torta se usa para la elaboración de alimento concentrado para animales [91]. Farabi y colaboradores lograron obtener un producto de mayor valor agregado a partir de la torta de palmiste, que mejora la producción de biodiesel; se trata de un catalizador de carbón activado sulfonado [78]. Este catalizador fue probado en la reacción de esterificación de ácidos grasos del destilado de aceite de palma y los resultados mostraron que para un tiempo de reacción de 4 horas a 80°C y una relación molar 15/1 de metanol/ácidos grasos del destilado de aceite de palma el rendimiento pasa de 69% a 91% cuando el catalizador varía de 1% a 5% p/p.

Para obtener el catalizador carbonoso sulfonado los autores realizaron una pirólisis de la almendra de palma molida a 500°C por 5 horas, luego de lo cual efectuaron una activación ácida con el ácido clorosulfónico a 70°C por 4 horas. La utilización de la almendra de palma para producir un catalizador para la esterificación del propio aceite de palma en la obtención de biodiesel proporciona mayor valor agregado al proceso y permite un mejor aprovechamiento de la materia prima, en este caso del fruto de la palma africana.

Otros investigadores probaron el desempeño de los catalizadores carbonosos sulfonados también en la reacción de transesterificación con triglicéridos. Tamborini y colaboradores probaron un catalizador carbonoso sulfonado hecho a partir de una resina sintética de resorcinol y formaldehído [2]. En sus experimentos realizaron la síntesis del catalizador mediante pirólisis del material junto con un agente estabilizador de poro. El proceso de síntesis del catalizador se muestra en la Figura 19.

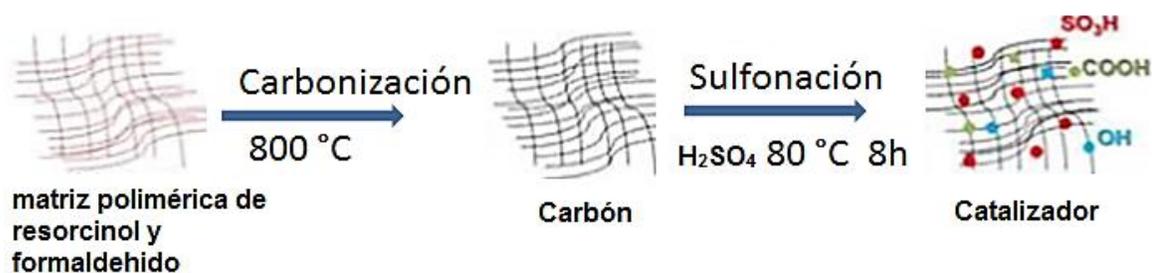


Figura 19. Proceso de síntesis del catalizador de carbón sulfonado. Adaptado de referencia [2].

El desempeño del catalizador de carbón sulfonado fue probado en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con etanol a 90°C, relación molar 1/20 aceite/etanol y un tiempo de reacción de 10 horas. Cuando se calcula el rendimiento

final en ésteres etílicos, los autores encontraron que el rendimiento pasaba del 70% al 90% con el uso de 10% p/p de catalizador en la alimentación al reactor. Aunque el catalizador de carbón sulfonado aumenta la velocidad de reacción tanto para la reacción de esterificación como para la reacción de transesterificación, su actividad catalítica se ve afectada seriamente por la pérdida de los grupos sulfónicos con cada reutilización. Para solucionar esto los autores probaron con un catalizador de carbón sulfonado de menor tamaño de partícula (pasaron de un material mesoporoso a uno microporoso), logrando que la pérdida de actividad catalítica fuera de 8% y 12% en el segundo y tercer ciclo respectivamente. Comparativamente la misma prueba para el catalizador mesoporoso dio como resultado que la disminución de la actividad catalítica era de 29% y 62% respectivamente en el segundo y tercer ciclo.

Con estos resultados se puede concluir que el uso de catalizadores carbonosos sulfonados mejora las velocidades de reacción. La reutilización del catalizador depende del tamaño de partícula, ya que a menor tamaño mayor será su reutilización. En la Figura 20 se resumen la capacidad del catalizador carbonoso sulfonado para acelerar la reacción de transesterificación y esterificación [2].

Por otra parte, Huang y colaboradores sintetizaron un catalizador carbonoso sulfonado a partir de lignina. En sus experimentos realizaron la carbonización de la lignina con etanol subcrítico (180°C por 1 hora a presión de 7,8 MPa), pirólisis (400°C por 2 horas), y finalmente un tratamiento con ácido sulfúrico al 98% p/p para la sulfonación (150°C por 10 horas). Al probar el catalizador en la transesterificación de aceite de jatrofa (220°C por 2 horas) obtuvieron rendimientos superiores al 90%. Esto es una importante aplicación de los fluidos supercríticos en la producción de catalizadores carbonosos a partir de lignina, la cual es una materia orgánica muy abundante. Por otra parte, el catalizador obtenido tiene excelentes rendimientos para la producción de biodiesel y se caracteriza por una reutilización de hasta 3 ciclos [92]. La Figura 21 resume los pasos en la síntesis del catalizador.

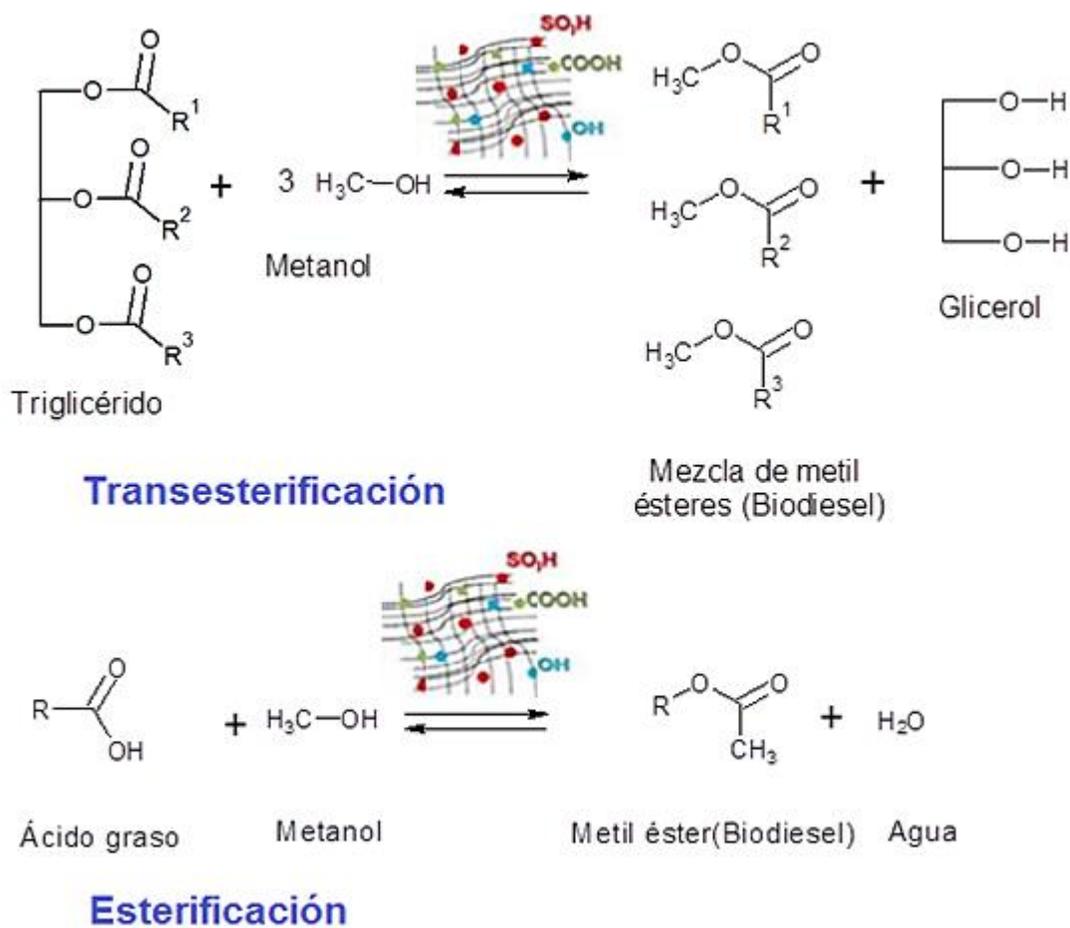


Figura 20. Producción de biodiesel en las reacciones de esterificación y transesterificación con el catalizador de carbón sulfonado. Adaptado de referencia [2]



Figura 21. Síntesis de catalizador carbonoso sulfonado a partir de lignina mediante carbonización con etanol supercrítico (método alcohothermal). Adaptado de referencia [92].

Lokman y colaboradores analizaron el rendimiento de la esterificación supercrítica en presencia de catalizadores carbonosos sulfonados. Para ello, sintetizaron el catalizador a partir de D-glucosa (ICG) y almidón (ICS). En el proceso, la glucosa y el almidón fueron calcinados a 400 °C en atmósfera de nitrógeno por 12 horas. El resultado es un sólido carbonoso que después de ser molido finamente es activado mediante la agregación de grupos sulfónicos. Para la activación el sólido carbonoso fue sumergido en una solución de ácido sulfúrico concentrado (1 g/20 mL) a 160 °C por 12 horas. Luego el catalizador obtenido fue agregado en concentración de 1 a 5% p/p en un reactor con metanol supercrítico y ácidos grasos libres del destilado de aceite de palma africana (relación molar aceite/metanol 1/1 a 1/15), la temperatura de reacción fue de 190°C a 290°C y la presión vario de 7 a 40 MPa [93].

En sus resultados encontraron que el máximo rendimiento era del 99% a las condiciones óptimas de reacción de 290°C, relación molar 1/6 aceite/metanol, 1% p/p de catalizador ICS y un tiempo de 30 minutos. Esto contrasta con el rendimiento del 78,4% que se da sin el uso del catalizador sulfonado a las mismas condiciones, lo que demuestra la efectividad del catalizador carbonoso para aumentar la velocidad de reacción en la esterificación supercrítica del destilado de aceite de palma africana. Ver Figura 22.

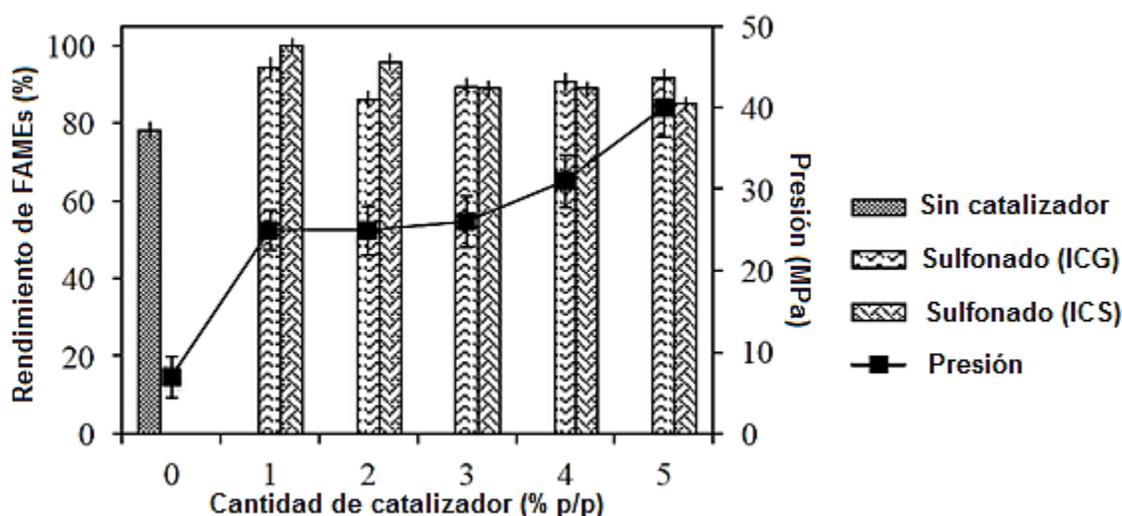


Figura 22. Efecto de la cantidad de catalizador carbonoso sulfonado en el rendimiento de la reacción de esterificación supercrítica de destilado de aceite de palma. Condiciones de reacción: 290°C, relación molar aceite/metanol 1/6 y tiempo de reacción de 30 minutos. Adaptado de referencia [93].

Finalmente, los autores encontraron que los catalizadores carbonosos sulfonados sintetizados también tienen buena estabilidad, puesto que la actividad catalítica disminuye solo después de 10 ciclos hasta lograr rendimientos del 75%. Esta inactivación ocurre porque al aumentar el contacto entre el metanol en condición

supercrítica y el catalizador, se van perdiendo los sitios activos compuestos por los grupos sulfónicos [93].

6.7. ALGAS COMO FUENTE DE ACEITE EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON METANOL SUPERCRÍTICO

Uno de los problemas relacionados con el biodiesel es el consumo de materias primas alimentarias para su producción. La mayor parte de los aceites vegetales usados en la producción de biodiesel son comestibles, lo que implica una competencia directa con la producción de alimentos [49]. Es por tanto necesario encontrar materias primas que no tengan un uso directo en la producción de alimentos. La solución a esta problemática es la producción de biodiesel a partir de aceites no comestibles y aceites de cocina usados, lo que se conoce como biodiesel de segunda generación y tercera generación respectivamente [94]. La Figura 23 resume la clasificación del biodiesel de acuerdo con la materia prima usada en su producción.

Una de las soluciones más prometedoras para producir los aceites vegetales sin comprometer las fuentes alimentarias es el cultivo de algas. Las algas son excelentes productoras de lípidos y, a diferencia de los cultivos vegetales tradicionales, no requieren una gran extensión de tierra. En la Tabla 16 se resumen las ventajas del uso de algas en la obtención de aceites [95].

Una de las ventajas de utilizar aceite de algas para la producción de biodiesel radica en el hecho de que la producción de triglicéridos por unidad de área cultivada es 30 veces mayor que la de una planta oleaginosa como la soya y 10 veces mayor que la palma africana, lo cual implicaría una menor competencia con las tierras destinadas a cultivos tradicionales [96].

Tabla 16. Ventajas del uso de algas para la producción de aceites. Adaptado de referencia [95].

Producción de aceites a partir de algas	
1	Alto contenido de lípidos (20–50% p/p en base seca)
2	Altas tasas de crecimiento
3	Toleran condiciones ambientales severas
4	La cosecha y el transporte son económicos en comparación con otros cultivos debido al poco espacio que ocupan

6.7.1. Proceso de producción de biodiesel con metanol supercrítico a partir de aceite de algas

Una vez cosechadas las algas se requiere hacer la extracción de los aceites. Este proceso es costoso ya que normalmente requiere el uso de solventes. Levine y colaboradores lograron hacer la extracción y la transesterificación del aceite de algas de manera simultánea evitando el uso de solventes [97]. A su vez Patil y colaboradores probaron la extracción y transesterificación simultánea de aceite de algas pero con el uso de metanol supercrítico [98]. En este método, la extracción del aceite de algas ocurre por las condiciones supercríticas del metanol donde este extrae el aceite y a su vez transesterifica los ácidos grasos y triglicéridos, lo que permite el ahorro en el uso de solventes de extracción.

Para comprobar como el metanol podía extraer los aceites de las algas, los autores realizaron pruebas de microscopia electrónica de transmisión (TEM) sobre la biomasa de algas, antes y después de la extracción-transesterificación supercrítica con metanol.

La Figura 24 permite observar que después de la extracción con metanol supercrítico, la estructura de la pared celular de las algas estaba totalmente alterada y fragmentada, debido a su rompimiento y a la extracción del aceite.

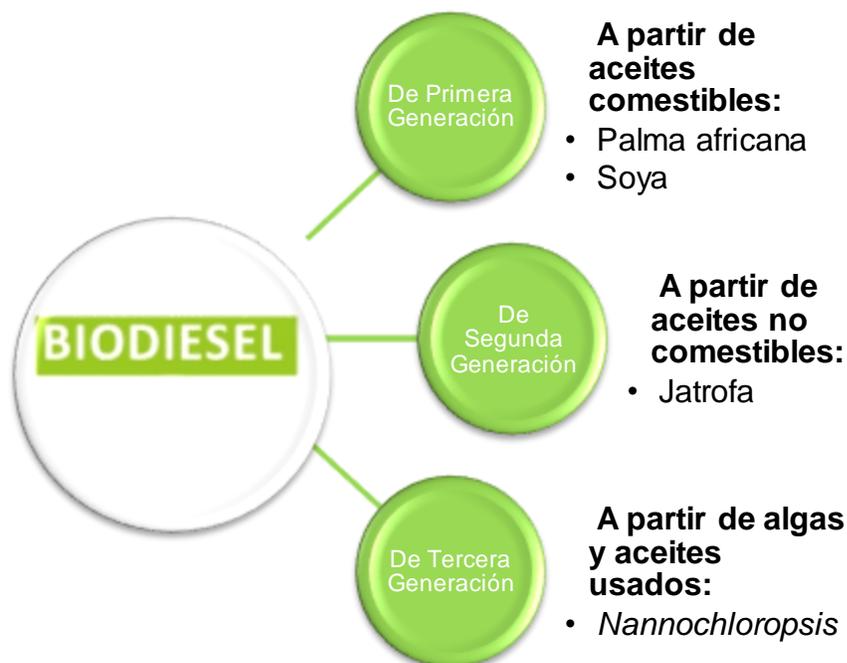


Figura 23. Clasificación del biodiesel según la materia prima usada en la transesterificación. Adaptado de referencias [27, 94].

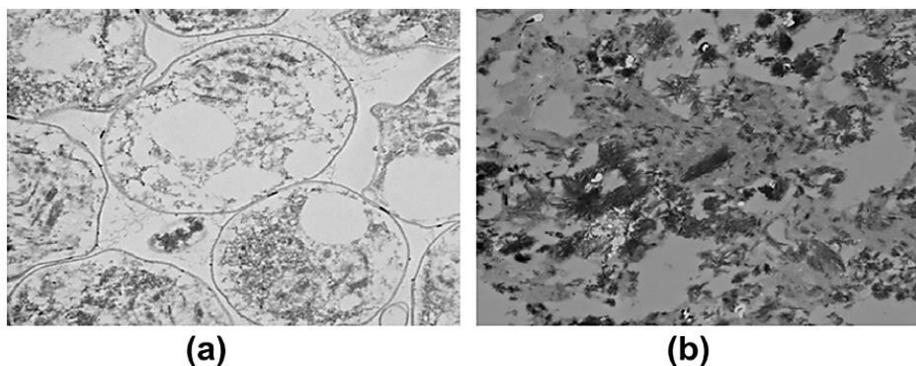


Figura 24. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) sobre biomasa de algas *Nannochloropsis* a) antes de la extracción b) después de la extracción-transesterificación con metanol supercrítico. Tomado de referencia [98].

En sus experimentos los autores encontraron que a las condiciones de reacción de 1200 psi (8,27 MPa), tiempo de reacción de 25 minutos, temperatura de 255 °C y una relación g de algas húmedas/mL de metanol de 1/9, se obtiene el máximo rendimiento de transesterificación de 84,15%. Para el caso de las algas no se recomienda subir la temperatura por encima de 255°C debido a que ocurre descomposición térmica de los ácidos grasos insaturados. Las reacciones durante la descomposición térmica son descritas por Srivastava y se resumen en la Figura 25 [34].

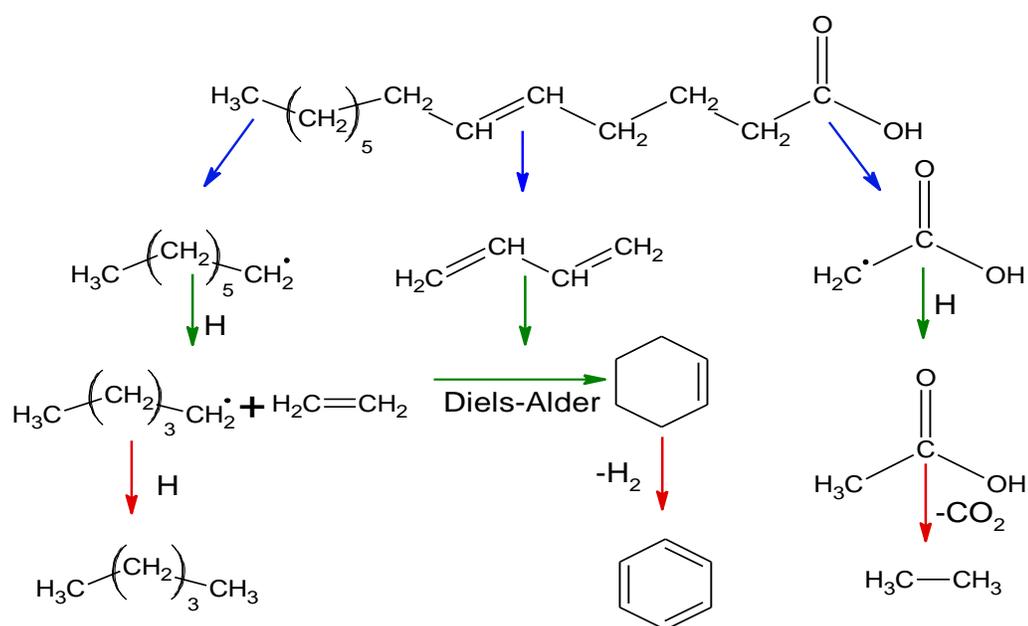


Figura 25. Reacciones de descomposición térmica de ácidos grasos insaturados. Adaptado de referencia [34].

Con el método de extracción-transesterificación simultánea de aceite de algas con metanol supercrítico las condiciones de reacción siguen siendo bastante altas (en cuanto a presión y temperatura) comparadas con la transesterificación supercrítica de aceites comestibles. Sin embargo, en este proceso la materia prima es mucho más económica y no compete con la producción de alimentos [99].

7. BREVE ANÁLISIS ECONÓMICO SOBRE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Para definir el costo de producción del biodiesel hay tres aspectos a tener en cuenta; el costo de capital, el costo de operación, y finalmente la relación productividad/rendimiento, que está relacionada directamente con la tecnología de producción.

7.1. COSTO DE CAPITAL

El costo de capital se divide en costos de compra de equipos y costos directos de planta. La Figura 26 y la Tabla 17 resumen los componentes del costo de capital.

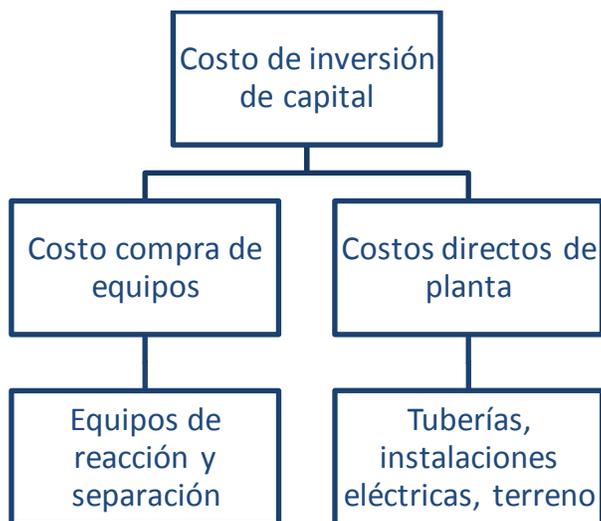


Figura 26. Elementos del costo de inversión de capital. Adaptado de referencia [6].

De esta forma, la determinación de los costos de capital dependerá enteramente del cálculo del costo de la compra de equipos. El precio de los equipos depende de múltiples factores como la escala de producción, la cantidad, tamaño y tipo de equipos en el diagrama de proceso y los materiales de construcción que se requieran.

Tabla 17. Costos directos de planta expresados como porcentajes del costo de compra de equipos según la estimación de Karmee. Adaptado de referencia [6].

Categorías de costos directos de planta	Porcentaje del costo de compra de equipos
Tubería	20
Instalación	20
Instrumentación	10
Instalaciones eléctricas	15
Edificios	15
Adaptación del terreno	10
Instalaciones auxiliares	25
Adquisición del terreno	10
Costo de entrega de equipos	10
Costo de equipos (base de cálculo)	100

7.2. COSTO DE OPERACIÓN

El costo de operación es el costo relacionado con la materia prima, servicios públicos, mano de obra, reparaciones entre otras. El factor más importante en el costo de operación es la compra de materia prima (aceites vegetales), que corresponde al 86% del costo total de operación. El mantenimiento y los servicios públicos representa el 5%, la depreciación 5% y otros costos 4%.

Entre las posibilidades para disminuir el costo de producción del biodiesel se encuentran alternativas como el uso de catalizadores económicos que permitan una reacción de transesterificación más rápida, el uso de tecnologías con mínimo consumo energético y el uso de materias primas más económicas. La opción más viable es utilizar una materia prima más barata (por ejemplo, aceite de cocina usado) [100, 101], ya que es el componente con el mayor porcentaje en el costo de producción. La Tabla 18 recopila los resultados de diversos análisis sobre las variables que más afectan la viabilidad económica de cada tecnología de producción de biodiesel.

Tabla 18. Variables que más afectan la viabilidad económica de cada proceso de producción de biodiesel. Se muestra la capacidad mínima de planta para que sea rentable junto con el parámetro usado en el análisis. Adaptado de referencia [6].

Proceso	Capacidad de producción (ton/año)	Variables que afectan la viabilidad económica	Parámetro económico para el análisis
Catálisis básica homogénea con NaOH	8000	Capacidad de la planta, precio de la materia prima y precio del biodiesel	Tasa interna de retorno (TIR) y Precio de equilibrio del biodiesel(\$857/ton)[102]
Catálisis ácida homogénea con H ₂ SO ₄ usando aceite usado	8000	Capacidad de la planta, precio de la materia prima y precio del biodiesel	Tasa interna de retorno (TIR) y Precio de equilibrio del biodiesel(\$644/ton)[102]
Catálisis mediante enzimas lipasas de aceite vegetal usado	8000	Precio del aceite de cocina usado y del biodiesel	Tasa interna de retorno (TIR)(0,3%)[16, 103]
Transesterificación con metanol supercrítico	39910,5	Precios del aceite, del biodiesel, del glicerol, y del alcohol. Incentivos fiscales e Inversión en investigación y desarrollo	Período de recuperación de la inversión (PRI) y Tasa interna de retorno (TIR)(6%)[104]

Para el caso de la producción de biodiesel mediante transesterificación supercrítica con metanol, el resultado de los análisis económicos indica que a medida que se aumenta la escala de producción, el costo unitario de producción del biodiesel disminuye y hace que sea más rentable. Esto explica porque se requieren 39910 ton/año para hacer viable la planta de biodiesel con metanol supercrítico. Además, se evidencia que para este proceso el valor de venta del glicerol es muy importante, por lo que una de las claves de este proceso es obtenerlo puro para dar mayor rentabilidad [6]. Finalmente, en la Tabla 19 se comparan los valores de los diferentes parámetros de operación y rendimientos de las tecnologías de producción de biodiesel con fluidos supercríticos.

Tabla 19. Comparación de parámetros de operación y rendimientos de las diferentes tecnologías de producción de biodiesel con fluidos supercríticos.

Tecnología	Temperatura	Presión	Relación reactivo esterificante/aceite	Tiempo de reacción	Rendimiento	Subproducto
Transesterificación supercrítica con metanol [61]	350°C	45 MPa	42/1 (mol/mol)	4 minutos	95%	glicerol
Transesterificación supercrítica con metanol y co-solvente (CO ₂) [74]	300°C	5 MPa	6/1 (mol/mol)	30 minutos	100%	glicerol
Catalizador heterogéneo básico con metanol supercrítico (MgO) [1]	260°C	30 MPa	36/1 (mol/mol)	10 minutos	99,28%	glicerol
Hidrólisis y esterificación [82] supercrítica con metanol a dos etapas	270°C	7 MPa	1,8/1(V/V)	40 minutos	90%	glicerol y agua
Transesterificación supercrítica con [85] acetato de metilo	320°C	20 MPa	42/1 (mol/mol)	60 minutos	90%	triacetin
Catalizador carbonoso sulfonado con metanol [2] supercrítico	290°C	40 MPa	6/1 (mol/mol)	30 minutos	99%	glicerol
Transesterificación y extracción [97] supercrítica de aceite de algas con metanol	255°C	8,27MPa	9/1 (mL de metanol/g de algas húmedas)	25 minutos	84,15%	glicerol

En términos económicos las metodologías que incluyen materias primas de bajo costo son las más rentables. Esto se debe a que dichas materias primas tienen el mayor valor dentro del costo total de producción de biodiesel. Por tanto, aquellos procesos de producción que incluyen el uso de algas o aceite de cocina usado como fuente de triglicéridos son los más prometedores.

8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- A diferencia del proceso convencional, el proceso de producción de biodiesel con metanol supercrítico presenta múltiples ventajas, especialmente desde el punto de vista medio ambiental, de eficiencia de producción y de flexibilidad de la materia prima.
- Los fluidos supercríticos permiten obtener altos rendimientos en la transesterificación de aceites y simplifican las etapas de purificación en la producción de biodiesel. Sin embargo, el principal obstáculo en el proceso de producción de biodiesel con fluidos supercríticos es la alta temperatura, presión y relación molar metanol/aceite, que encarecen el proceso.
- El uso de catalizadores heterogéneos en la producción de biodiesel facilita la separación y reutilización del catalizador. Por ejemplo, el catalizador de nano-MgO aumenta la velocidad de reacción en la transesterificación con metanol supercrítico y puede ser separado fácilmente por centrifugación a la salida del reactor.
- Los catalizadores carbonosos sulfonados son una opción prometedora para acelerar las reacciones de transesterificación y esterificación supercrítica. Además, debido a que la materia prima para su fabricación es biomasa, su costo es bajo.
- La obtención de aceites a partir de algas y su posterior extracción y transesterificación supercrítica permiten disminuir el costo de la materia prima, que es la variable económica más relevante dentro del costo de

producción de biodiesel, por lo que mediante este proceso se puede llegar a obtener una buena rentabilidad. Por tanto, se recomienda el desarrollo de futuros proyectos de investigación en esta área.

- La producción de biodiesel mediante hidrólisis y posterior esterificación supercrítica con metanol es un método que permite obtener altos rendimientos, pero a temperaturas, presiones y relación molar metanol/aceite más bajas.
- Una opción para hacer más rentable el proceso de producción de biodiesel mediante fluidos supercríticos es cambiar el tipo de reactante (alcohol, éter, etc.) en la transesterificación de los aceites. Esto permite obtener subproductos de mayor valor agregado que el glicerol (subproducto cuando la transesterificación se lleva a cabo con metanol), como por ejemplo el triacetin o el carbonato de glicerol.
- Dentro del costo de operación en la producción de biodiesel una de las variables más importantes es el costo de la materia prima. Por tanto, si se utiliza una materia prima más económica, como el aceite de cocina usado, se reduciría notablemente el costo de operación favoreciendo la rentabilidad del proceso.
- Según el estudio cinético y termodinámico de la reacción de transesterificación supercrítica se requieren condiciones de temperatura, presión y relación molar metanol/aceite bastante altas para lograr rendimientos altos, esto se debe a que la energía libre de Gibbs de la reacción es positiva.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Wang and J. Yang, "Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol," *Fuel*, vol. 86, pp. 328-333, 2007.
- [2] L. H. Tamborini, M. E. Casco, M. P. Militello, J. Silvestre-Albero, C. A. Barbero, and D. F. Acevedo, "Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: Clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties," *Fuel Processing Technology*, vol. 149, pp. 209-217, 2016/08/01/ 2016.
- [3] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, "Review of fossil fuels and future energy technologies," *Futures*, vol. 69, pp. 31-49, 2015/05/01/ 2015.
- [4] J. S. Van Gerpen, B; Pruszko, R; Clements, D; Knothe, G, *Biodiesel Production Technology: August 2002--January 2004*. United States, 2004.
- [5] S. D. R. a. P. A. Sorichetti, *Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization*. London: Springer-Verlag, 2011.
- [6] S. N. Gebremariam and J. M. Marchetti, "Economics of biodiesel production: Review," *Energy Conversion and Management*, vol. 168, pp. 74-84, 2018/07/15/ 2018.
- [7] F. Rosillo-Calle, "A review of biomass energy – shortcomings and concerns," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 91, pp. 1933-1945, 2016/07/01 2016.
- [8] E. M. Vargas, "PETROLEO, BIOCOMBUSTIBLES E INFLACIÓN," *Redalyc*, vol. 21, p. 4, 2008.
- [9] P. Gómez, Sarmiento, "El aceite de palma africana *elae guineensis*: Alternativa de recurso energético para la producción de biodiesel en Colombia y su impacto ambiental," *PROSPECTIVA*, vol. vol. 12, núm. 1, pp. 90-98, enero-junio, 2014 2014
- [10] OECD-FAO, "Biofuels," in *OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025*, ed Paris: OECD, 2016.
- [11] N. N. A. N. Yusuf, S. K. Kamarudin, and Z. Yaakub, "Overview on the current trends in biodiesel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 52, pp. 2741-2751, 2011.

-
- [12] K. Valladares-Diestra, L. P. de Souza Vandenberghe, and C. R. Soccol, "Oilseed Enzymatic Pretreatment for Efficient Oil Recovery in Biodiesel Production Industry: a Review," *BioEnergy Research*, vol. 13, pp. 1016-1030, 2020/12/01 2020.
- [13] A. Syafiuddin, J. H. Chong, A. Yuniarto, and T. Hadibarata, "The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review," *Bioresource Technology Reports*, vol. 12, p. 100608, 2020/12/01/ 2020.
- [14] Fedebiocombustibles. (2019, Noviembre). *Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia*. Available: <https://www.fedebiocombustibles.com/>
- [15] A. F. J. González, Isabel Cristina; Rodríguez Susa, Manuel; Restrepo, Silvia; and J. M. Gómez, "Biocombustibles de segunda generación y biodiesel: Una mirada a la contribución de la Universidad de los Andes," *Redalyc*, vol. 28, p. 3, 2008.
- [16] Y. Zhang, "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment," *Bioresource Technology*, vol. 89, pp. 1-16, 2003.
- [17] M. d. M. y. E. d. Colombia. (2019). *Precios de Combustibles*.
- [18] A. Demirbas, "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 31, pp. 466-487, 2005.
- [19] S. A. Basha, K. R. Gopal, and S. Jebaraj, "A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 1628-1634, 2009.
- [20] R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat, and S. Ngamprasertsith, "A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009)," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, pp. 1-13, 2010.
- [21] M. Diasakou, A. Louloudi, and N. Papayannakos, "Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil," *Fuel*, vol. 77, pp. 1297-1302, 1998/10/01/ 1998.
- [22] F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1," *Bioresource Technology*, vol. 70, pp. 1-15, 1999/10/01/ 1999.

-
- [23] J. M. Bermúdez, B. Fidalgo, A. Arenillas, and J. A. Menéndez, "Dry reforming of coke oven gases over activated carbon to produce syngas for methanol synthesis," *Fuel*, vol. 89, pp. 2897-2902, 2010/10/01/ 2010.
- [24] Joelianingsih, H. Maeda, S. Hagiwara, H. Nabetani, Y. Sagara, T. H. Soerawidjaya, *et al.*, "Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study," *Renewable Energy*, vol. 33, pp. 1629-1636, 2008/07/01/ 2008.
- [25] M. M. Gui, K. T. Lee, and S. Bhatia, "Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock," *Energy*, vol. 33, pp. 1646-1653, 2008/11/01/ 2008.
- [26] V. K. Mishra and R. Goswami, "A review of production, properties and advantages of biodiesel," *Biofuels*, vol. 9, pp. 273-289, 2018/03/04 2018.
- [27] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 578-597, 2010/02/01/ 2010.
- [28] J. Saleh, A. Y. Tremblay, and M. A. Dubé, "Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology," *Fuel*, vol. 89, pp. 2260-2266, 2010/09/01/ 2010.
- [29] K. T. Tan and K. T. Lee, "A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 2452-2456, 2011.
- [30] K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, and S. Ngamprasertsith, "Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol," *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 812-817, 2006/03/01 2006.
- [31] D. L. Manuale, "OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS," DOCTORADO, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL, Santa Fe, Argentina, 2011.
- [32] B. K. Barnwal and M. P. Sharma, "Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 9, pp. 363-378, 2005/08/01/ 2005.
- [33] H. Fukuda, A. Kondo, and H. Noda, "Biodiesel fuel production by transesterification of oils," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 92, pp. 405-416, 2001/01/01/ 2001.

-
- [34] A. Srivastava and R. Prasad, "Triglycerides-based diesel fuels," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, pp. 111-133, 2000/06/01/ 2000.
- [35] C. R. Coronado, J. A. de Carvalho, and J. L. Silveira, "Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market," *Fuel Processing Technology*, vol. 90, pp. 204-211, 2009.
- [36] K. Suppalakpanya, S. B. Ratanawilai, and C. Tongurai, "Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system," *Fuel*, vol. 89, pp. 2140-2144, 2010/08/01/ 2010.
- [37] R. Khobragade, S. K. Singh, P. C. Shukla, T. Gupta, A. S. Al-Fatesh, A. K. Agarwal, *et al.*, "Chemical composition of diesel particulate matter and its control," *Catalysis Reviews*, vol. 61, pp. 447-515, 2019/10/02 2019.
- [38] L. V. Ivanova, V. N. Koshelev, and E. A. Burov, "Influence of the hydrocarbon composition of diesel fuels on their performance characteristics," *Petroleum Chemistry*, vol. 54, pp. 466-472, 2014/11/01 2014.
- [39] I. M. Kooter, M. A. T. M. van Vugt, A. D. Jedynska, P. C. Tromp, M. M. G. Houtzager, R. P. Verbeek, *et al.*, "Toxicological characterization of diesel engine emissions using biodiesel and a closed soot filter," *Atmospheric Environment*, vol. 45, pp. 1574-1580, 2011/03/01/ 2011.
- [40] M. L. Randazzo and J. R. Sodré, "Exhaust emissions from a diesel powered vehicle fuelled by soybean biodiesel blends (B3–B20) with ethanol as an additive (B20E2–B20E5)," *Fuel*, vol. 90, pp. 98-103, 2011/01/01/ 2011.
- [41] U. E. P. Agency, "A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions," 2002.
- [42] M. A. Hazrat, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Ashwath, and T. E. Rufford, "Emission characteristics of waste tallow and waste cooking oil based ternary biodiesel fuels," *Energy Procedia*, vol. 160, pp. 842-847, 2019/02/01/ 2019.
- [43] J. Kagawa, "Health effects of diesel exhaust emissions—a mixture of air pollutants of worldwide concern," *Toxicology*, vol. 181-182, pp. 349-353, 2002/12/27/ 2002.
- [44] M. F. Ruiz-López, M. T. C. Martins-Costa, J. M. Anglada, and J. S. Francisco, "A New Mechanism of Acid Rain Generation from HOSO at the Air–Water Interface," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, pp. 16564-16568, 2019/10/23 2019.

-
- [45] E. Du, D. Dong, X. Zeng, Z. Sun, X. Jiang, and W. de Vries, "Direct effect of acid rain on leaf chlorophyll content of terrestrial plants in China," *Science of The Total Environment*, vol. 605-606, pp. 764-769, 2017/12/15/ 2017.
- [46] M. G. Varanda, G. Pinto, and F. Martins, "Life cycle analysis of biodiesel production," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 1087-1094, 2011/05/01/ 2011.
- [47] L. Meher, D. Vidyasagar, and S. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, pp. 248-268, 2006.
- [48] Y.-D. You, J.-L. Shie, C.-Y. Chang, S.-H. Huang, C.-Y. Pai, Y.-H. Yu, *et al.*, "Economic Cost Analysis of Biodiesel Production: Case in Soybean Oil," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 182-189, 2008/01/01 2008.
- [49] M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, M. Dehghani, H. K. S. Panahi, A. Mollahosseini, M. Hosseini, *et al.*, "Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 74, pp. 239-303, 2019/09/01/ 2019.
- [50] M. N. Gupta, M. Kaloti, M. Kapoor, and K. Solanki, "Nanomaterials as Matrices for Enzyme Immobilization," *Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology*, vol. 39, pp. 98-109, 2011/04/01 2011.
- [51] K. H. L. Kim, O.K.; Lee, E.Y. , "Nano-Immobilized Biocatalysts for Biodiesel Production from Renewable and Sustainable Resources," *Catalysts*, vol. 8, p. 13, 8 February 2018 2018.
- [52] M. L. Verma, M. Puri, and C. J. Barrow, "Recent trends in nanomaterials immobilised enzymes for biofuel production," *Critical Reviews in Biotechnology*, vol. 36, pp. 108-119, 2016/01/02 2016.
- [53] B. Karmakar and G. Halder, "Progress and future of biodiesel synthesis: Advancements in oil extraction and conversion technologies," *Energy Conversion and Management*, vol. 182, pp. 307-339, 2019/02/15/ 2019.
- [54] S. V. Ranganathan, S. L. Narasimhan, and K. Muthukumar, "An overview of enzymatic production of biodiesel," *Bioresour Technol*, vol. 99, pp. 3975-81, Jul 2008.
- [55] J. S. Lee and S. Saka, "Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies," *Bioresour Technol*, vol. 101, pp. 7191-200, Oct 2010.

-
- [56] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, and E. Santacesaria, "Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 207-217, 2008/01/01 2008.
- [57] M. Di Serio, M. Cozzolino, M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono, and E. Santacesaria, "From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 6379-6384, 2007/09/01 2007.
- [58] J. M. Marchetti, V. U. Miguel, and A. F. Errazu, "Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids," *Fuel*, vol. 86, pp. 906-910, 2007.
- [59] Ž. Knez, E. Markočič, M. Leitgeb, M. Primožič, M. Knez Hrnčič, and M. Škerget, "Industrial applications of supercritical fluids: A review," *Energy*, vol. 77, pp. 235-243, 2014/12/01/ 2014.
- [60] J. M. S. y. H. C. V. Ness, *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Mexico: Mc Graw-Hill, 2003.
- [61] S. Saka and D. Kusdiana, "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, pp. 225-231, 2001/01/01/ 2001.
- [62] P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda, and E. A. Brignole, "Phase Transitions in a Biodiesel Reactor Using Supercritical Methanol," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 6360-6365, 2007/09/01 2007.
- [63] P. Valle, A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, and E. A. Brignole, "Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 54, pp. 61-70, 2010/07/01/ 2010.
- [64] Y. Shimoyama, T. Abeta, and Y. Iwai, "Prediction of vapor-liquid equilibria for supercritical alcohol+fatty acid ester systems by SRK equation of state with Wong-Sandler mixing rule based on COSMO theory," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 46, pp. 4-9, 2008.
- [65] H. He, T. Wang, and S. Zhu, "Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process," *Fuel*, vol. 86, pp. 442-447, 2007.
- [66] S. P. y. E. A. Brignole, "INGENIERÍA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES," *INGENIERÍA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES*, vol. tomo 66, pp. 95-121, 2014.

-
- [67] A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, and E. A. Brignole, "Density and Conversion in Biodiesel Production with Supercritical Methanol," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, pp. 7666-7670, 2010/08/18 2010.
- [68] O. Farobie and Y. Matsumura, "A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol, and tert-butyl methyl ether (MTBE) under supercritical conditions," *Bioresource Technology*, vol. 191, pp. 306-311, 2015/09/01/ 2015.
- [69] O. Farobie and Y. Matsumura, "Effectiveness of Spiral Reactor for Biodiesel Production Using Supercritical *t*-Butyl Methyl Ether (MTBE)," *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 58, pp. 110-117, 2015.
- [70] M. A. Dasari, M. J. Goff, and G. J. Suppes, "Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 80, pp. 189-192, 2003/02/01 2003.
- [71] O. Farobie, T. Yanagida, and Y. Matsumura, "New approach of catalyst-free biodiesel production from canola oil in supercritical tert-butyl methyl ether (MTBE)," *Fuel*, vol. 135, pp. 172-181, 2014/11/01/ 2014.
- [72] P. Andreo-Martínez, N. García-Martínez, M. d. M. Durán-del-Amor, and J. Quesada-Medina, "Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel," *Energy Conversion and Management*, vol. 173, pp. 187-196, 2018/10/01/ 2018.
- [73] H. Han, W. Cao, and J. Zhang, "Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent," *Process Biochemistry*, vol. 40, pp. 3148-3151, 2005/09/01/ 2005.
- [74] W. Cao, H. Han, and J. Zhang, "Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent," *Fuel*, vol. 84, pp. 347-351, 2005/03/01/ 2005.
- [75] S. Lim and K.-T. Lee, "Influences of different co-solvents in simultaneous supercritical extraction and transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel," *Chemical Engineering Journal*, vol. 221, pp. 436-445, 2013/04/01/ 2013.
- [76] S. Lim, S. S. Hoong, L. K. Teong, and S. Bhatia, "Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 7169-7172, 2010/09/01/ 2010.

-
- [77] A. Demirbas, "Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide," *Energy Conversion and Management*, vol. 48, pp. 937-941, 2007/03/01/ 2007.
- [78] M. S. A. Farabi, M. L. Ibrahim, U. Rashid, and Y. H. Taufiq-Yap, "Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo," *Energy Conversion and Management*, vol. 181, pp. 562-570, 2019/02/01/ 2019.
- [79] L. Wang, H. He, Z. Xie, J. Yang, and S. Zhu, "Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol," *Fuel Processing Technology*, vol. 88, pp. 477-481, 2007/05/01/ 2007.
- [80] J.-Z. Yin, M. Xiao, A.-Q. Wang, and Z.-L. Xiu, "Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol," *Energy Conversion and Management*, vol. 49, pp. 3512-3516, 2008/12/01/ 2008.
- [81] E. Minami and S. Saka, "Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process," *Fuel*, vol. 85, pp. 2479-2483, 2006/12/01/ 2006.
- [82] D. Kusdiana and S. Saka, "Two-Step Preparation for Catalyst-Free Biodiesel Fuel Production," in *Proceedings of the Twenty-Fifth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals Held May 4-7, 2003, in Breckenridge, CO, Totowa, NJ, 2004*, pp. 781-791.
- [83] S. A. D'Ippolito, J. C. Yori, M. E. Iturria, C. L. Pieck, and C. R. Vera, "Analysis of a Two-Step, Noncatalytic, Supercritical Biodiesel Production Process with Heat Recovery," *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 339-346, 2007/01/01 2007.
- [84] S. Saka and Y. Isayama, "A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate," *Fuel*, vol. 88, pp. 1307-1313, 2009/07/01/ 2009.
- [85] K. T. Tan, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, "A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 965-969, 2010/02/01/ 2010.
- [86] D. Fabbri, V. Bevoni, M. Notari, and F. Rivetti, "Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate," *Fuel*, vol. 86, pp. 690-697, 2007/03/01/ 2007.
- [87] M. S. Graboski and R. L. McCormick, "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 24, pp. 125-164, 1998/01/01/ 1998.

-
- [88] A. O. Esan, A. D. Adeyemi, and S. Ganesan, "A review on the recent application of dimethyl carbonate in sustainable biodiesel production," *Journal of Cleaner Production*, vol. 257, p. 120561, 2020/06/01/ 2020.
- [89] I. Ridwan, N. Katsuragawa, and K. Tamura, "Process optimization, reaction kinetics, and thermodynamics studies of water addition on supercritical methyl acetate for continuous biodiesel production," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 166, p. 105038, 2020/12/01/ 2020.
- [90] A. Soly Peter, M. P. Alias, M. P. Iype, J. Jolly, V. Sankar, K. Joseph Babu, *et al.*, "Optimization of biodiesel production by transesterification of palm oil and evaluation of biodiesel quality," *Materials Today: Proceedings*, 2021/01/22/ 2021.
- [91] M. H. Ng and C. L. Yung, "Nuclear magnetic resonance spectroscopic characterisation of palm biodiesel and its blends," *Fuel*, vol. 257, p. 116008, 2019/12/01/ 2019.
- [92] M. Huang, J. Luo, Z. Fang, and H. Li, "Biodiesel production catalyzed by highly acidic carbonaceous catalysts synthesized via carbonizing lignin in sub- and super-critical ethanol," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 190, pp. 103-114, 2016/08/05/ 2016.
- [93] I. M. Lokman, M. Goto, U. Rashid, and Y. H. Taufiq-Yap, "Sub- and supercritical esterification of palm fatty acid distillate with carbohydrate-derived solid acid catalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 872-878, 2016/01/15/ 2016.
- [94] D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, S. Sharma, P. Kumar Sharma, and A. Jhalani, "A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel," *Fuel*, vol. 262, p. 116553, 2020/02/15/ 2020.
- [95] M. Mubarak, A. Shaija, and T. V. Suchithra, "A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production," *Algal Research*, vol. 7, pp. 117-123, 2015/01/01/ 2015.
- [96] L. M. S. Bermúdez, "Estudio de cuatro cepas nativas de microalgas para evaluar su potencial uso en la producción de biodiesel," tesis de maestría, Facultad Ingeniería, Departamento Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2012.
- [97] R. B. Levine, T. Pinnarat, and P. E. Savage, "Biodiesel Production from Wet Algal Biomass through in Situ Lipid Hydrolysis and Supercritical Transesterification," *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 5235-5243, 2010/09/16 2010.

-
- [98] P. D. Patil, V. G. Gude, A. Mannarswamy, P. Cooke, N. Nirmalakhandan, P. Lammers, *et al.*, "Comparison of direct transesterification of algal biomass under supercritical methanol and microwave irradiation conditions," *Fuel*, vol. 97, pp. 822-831, 2012/07/01/ 2012.
- [99] C. H. Yingdong Zhou, "Catalytic Thermochemical Conversion of Algae and Upgrading of Algal Oil for the Production of High-Grade Liquid Fuel: A Review," *Catalysts*, vol. 10, p. 25, 2020.
- [100] N. S. Topare and K. D. Patil, "Biodiesel from waste cooking soybean oil under ultrasonication as an alternative fuel for diesel engine," *Materials Today: Proceedings*, 2021/01/20/ 2021.
- [101] A. Sharma, P. Kodgire, and S. S. Kachhwaha, "Investigation of ultrasound-assisted KOH and CaO catalyzed transesterification for biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation," *Journal of Cleaner Production*, vol. 259, p. 120982, 2020/06/20/ 2020.
- [102] Y. Zhang, M. A. Dubé, D. D. McLean, and M. Kates, "Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis," *Bioresource Technology*, vol. 90, pp. 229-240, 2003/12/01/ 2003.
- [103] S. K. P. Karmee, R.D.; Lin, C.S.K., "Techno-Economic Evaluation of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil—A Case Study of Hong Kong," *International Journal of Molecular Sciences* vol. 16, 2015.
- [104] J. M. Marchetti, "Influence of economical variables on a supercritical biodiesel production process," *Energy Conversion and Management*, vol. 75, pp. 658-663, 2013/11/01/ 2013.