Utilización de las reacciones de isomerización e hidroisomerización para mejorar el punto de nube en los combustibles biodiésel derivados del aceite de palma

Utilizing Isomerization and Hydroisomerization Reactions for the Improvement in Cloud Point of Oil Palm Derived Biodiesel Fuels



Stephen J. Reaume
Candidato para *PhD* en las propiedades de flujos fríos del biodiésel en University of British Columbia, Canadá
sreaume@chbe.ubc.ca
Naoko Ellis

Palabras CLAVE

Biodiésel de aceite de palma, punto de nube, isomerización, hidroisomerización, ácidos grasos insaturados.

Oil palm biodiesel, cloud point, isomerization, hydroisomerization, unsaturated fatty acid, saturated fatty acid.

Traducido por Fedepalma

Versión original en inglés en el Centro de Información de Fedepalma

Resumen

El aceite de palma, cultivo de alta productividad y baja intensidad, es una materia prima potencial para el biodiésel, el cual tiene emisiones más limpias. No obstante, el biodiésel de aceite de palma tiene un punto de nube alto lo cual lo hace útil solo en zonas tropicales. Las reacciones de isomerización e hidroisomerización, que crean una rama de metilo en la cola del hidrocarburo de la molécula del biodiésel, tienen el potencial para disminuir el punto de nube. En este trabajo se realiza la isomerización usando un catalizador ácido de zeolita beta, y la hidroisomerización utiliza un catalizador de zeolita beta dopado con 0,5% Pt. Antes de llevar a cabo la reacción del aceite de palma, este primero es hidrolizado usando agua casi supercrítica a 230 °C a 4,0 MPa durante dos horas. La mezcla de ácidos grasos es luego isomerizada a 260 °C y a una presión de 1,0 MPa H2. La mezcla luego es hidroisomerizada a 300 °C y a 4,0 MPa H2 de presión antes de ser esterificado y probado. Tanto el aceite de palma como el aceite de palmiste son ideales para el proceso debido a sus altos contenidos de ácidos grasos saturados, teniendo en cuenta que la hidroisomerización hidrogena los ácidos grasos insaturados aumentando el punto de nube. Los resultados del estudio muestran una conversión de ácidos grasos saturados en productos

de cadena ramificada del 45% y una conversión de ácidos grasos insaturados de 23%, produciendo una disminución del punto de nube de 4,7 y 12,9 °C para el biodiésel de palma y de palmiste, respectivamente.

Abstract

Palm and palm kernel oil, with its high yield and low energy intensity, is a potential feedstock for biodiésel which has cleaner emissions. However, palm oil biodiésel has a high cloud point making it useful only in tropical areas. Isomerization and hydroisomerization reactions, which create a methyl branch on the hydrocarbon tail of the biodiésel molecule, have the potential to reduce the cloud point. In this study isomerization is carried out using solid acid beta zeolite catalyst; while, hydroisomerization utilizes 0.5% Pt doped beta zeolite catalyst. Before the palm or palm kernel oil is reacted it is first hydrolyzed using near supercritical water at 230 °C at 4.0 MPa for 2 h. The fatty acid mixture is then isomerized at 260 °C and 1.5 MPa H_2 pressure. The mixture is then hydroisomerized at 300 °C and 4.0 MPa H_2 pressure before being esterified and tested. Both palm and palm kernel oils are ideal for the process due to their high saturated fatty acid content which can go through the isomerization/hydroisomerization reactions. On the other hand, oils with a high unsaturated fatty acid content show an increase in cloud point after this process. The results of the study show a saturated fatty acid conversion to branch chain products of 45% and an unsaturated fatty acid conversion of 23%, yielding a cloud point reduction of 4.7 and 12.9 °C for palm and palm kernel oil biodiésel, respectively.

Introducción

El creciente uso de los combustibles fósiles ha llevado a un impacto significativo sobre el clima de la tierra. Los niveles del CO_2 atmosférico han aumentado de 300 ppm a 385 ppm en los últimos cien años (Lammertsma *et al.*, 2011). No es viable descontinuar el uso de combustibles fósiles, sin embargo, es necesario un reemplazo parcial. El biodiésel es un combustible diésel sostenible que es confiable, sostenible y abundante como sustituto. Se ha demostrado que aporta una reducción del 78% en el ciclo de vida de CO_2 (Tyson, 2001), lo cual puede aminorar algunos de los efectos que tienen sobre el medio ambiente los niveles de CO_2. Actualmente el biodiésel se produce mediante la transesterificación de los aceites vegetales. Entre los principales aceites que se utilizan para producir el biodiésel, el de palma tiene el mayor rendimiento por área de terreno con 5.950 l/ha/año, comparado con 1.190 y 446 l/ha/año de los de canola y soya respectivamente (Karmakar *et al.*, 2010). Además, la palma de aceite es un árbol de producción perenne, lo que ahorra combustible al sembrar los cultivos. Más aún, algunas instalaciones productoras de aceite informan que la operación es sostenible al usar la biomasa de los desechos como combustible para el calentamiento y funcionamiento de la instalación (Thamsiriroj y Murphy, 2009). Finalmente, todas las partes del fruto de la palma de aceite se utilizan, incluyendo la almendra de la que se produce el aceite de palmiste.

Desafortunadamente, los aceites de palma y de palmiste tienen una desventaja al utilizarlos como biocombustibles, en especial, su alto punto de nube que es aproximadamente de 14 y 10 °C para los aceites de palma y de palmiste, respectivamente (Abigor *et al.*, 2000). Esto se debe a su alto contenido de ácidos grasos saturados (AGS) y ácidos grasos insaturados (AGI). Se puede disminuir el punto de nube creando una rama en la cadena de hidrocarburos para la molécula del biodiésel (Reaume y Ellis, 2012). La ramificación de la cadena de hidrocarburos en un ácido graso o un éster metílico de ácido graso puede lograrse por dos métodos: la isomerización y la hidroisomerización (Reaume y Ellis, 2012). La isomerización utiliza un catalizador ácido para crear un carbocatión en el doble enlace carbono-carbono de una molécula insaturada. Luego, el carbocatión sufre una reorganización que forma una molécula ramificada insaturada (Biermann y Metzger, 2008). La hidroisomerización funciona de manera muy similar excepto que requiere de un catalizador metálico de deshidrogenación para crear un doble enlace carbono-carbono. Luego, el proceso sufre la isomerización descrita anteriormente, utilizando el sitio ácido como catalizador. Una vez se forma la ramificación, el catalizador metálico hidrogena el doble enlace formando una molécula ramificada saturada (Ono, 2003). Estas reacciones crean especies de ácidos grasos con cadenas ramificadas y ésteres metílicos subsiguientes, con menores puntos de fusión que las especies originales (Knothe y Dunn, 2009), disminuyendo así, el punto de nube en la mezcla de biodiésel.

Una ventaja al utilizar aceites con alto contenido de AGS, como los aceites de palma y de palmiste, es el aumento en la estabilidad oxidante del combustible. Junto con la isomerización, esto produce una molécula ramificada saturada que tiene menor punto de nube y con una mayor estabilidad del combustible. Esto da a los aceites de palma y de palmiste una ventaja sobre los aceites con alto contenido de AGI. Además, con un punto de nube menor, los aceites de palma y de palmiste podrán generar mayor aceptación en los mercados de climas boreales como Europa y América del Norte.

El proceso de isomerización/hidroisomerización para mejorar el punto de nube del biodiésel se eligió con base en el estudio que realizaron Reaume y Ellis (2012). El estudio demuestra que la isomerización seguida de hidroisomerización en una mezcla de AGS y AGI y es el método óptimo para mejorar el punto de nube. Las reacciones de mejoramiento se llevan a cabo sobre los ácidos grasos y no sobre los ésteres metílicos, debido a la mayor actividad de los ácidos grasos en las reacciones de isomerización (Reaume y Ellis, 2011). De esta manera, el objetivo del presente estudio es probar el efecto de la ramificación sobre la reducción en el punto de nube del biodiésel proveniente de los aceites de palma y de palmiste. Se evalúan los aceites de canola y residual de cocina para realizar la comparación de los resultados, ya que estos son dos aceites de uso común en la producción del biodiésel. Por último, se examinan las características del combustible para comprobar si las reacciones de la ramificación afectan las otras cualidades del biocombustible.

Métodos

Preparación del catalizador

En el presente estudio se prepararon dos catalizadores de zeolita distintos: con y sin platino. La zeolita beta utilizada en ambas reacciones (isomerización e hidroisomerización) fue CP814E (Zeolyst International) con especificaciones de fracción molar Si/Al de 25 y con área superficial de 680 m^2/g. Se calcinó el catalizador utilizado para la isomerización a 500 °C durante tres horas, mientras que el utilizado en las reacciones de hidroisomerización se impregnó con platino. El compuesto utilizado en la impregnación fue cloruro de platino (II) tetra amonio $(NH_3)_4PtCl_2$. Se adicionó una solución de 10 ml 0,0205M de $(NH_3)_4PtCl_2$ a 8g de zeolita beta mediante una humedad incipiente para dar una carga de platino de 0,5% de peso. Luego se secó la muestra en un horno a 110 °C durante 24 horas. Para lograr el platino en estado molido, se redujo en un horno de tubos a 350 °C durante tres horas bajo un ambiente H_2.

Hidrólisis

Antes de poder ramificar los ácidos grasos de los aceites, deben hidrolizarse debido al gran tamaño de las moléculas de los triglicéridos. Se carga un mini reactor Autoclave Engineers con 40 g de aceite vegetal y 20 g de agua para producir una fracción molar agua/aceite de 20:1. El reactor se calienta a 230 °C y se presuriza a 4,0 MPa con gas N_2 y se agita a 500 rpm. Se deja que ocurra la reacción por dos horas, luego de las cuales la mezcla se enfría a 80 °C, se despresuriza y se traslada a un embudo separador. La mezcla se separa en dos fases: la fase pesada de agua y glicerol, y la fase ligera del ácido graso. Se retiran los ácidos grasos y se almacenan en un sitio fresco y seco en el que se conservan hasta la isomerización/hidroisomerización.

Isomerización

Para la isomerización se utiliza el catalizador de zeolita sin Pt. Se carga un autoclave Parr 4848 con 30 g de ácido graso y 1,2 g de catalizador para preparar un catalizador de 4% en peso. Se purga el reactor con gas H_2 durante cinco minutos y se calienta a 260 °C mientras se presuriza con H_2 a 1,5 MPa y se agita a una velocidad de 600 rpm. Se deja llevar a cabo la reacción por seis horas. Cuando la reacción esté completa, se enfrían los reactivos a 80 °C. Luego se despresuriza el reactor y se retiran los contenidos. Los productos se llevan a una centrífuga con el fin de remover todos los rastros del catalizador en el ácido graso. Por último, el producto de la reacción se almacena en un sitio seco y fresco hasta su análisis.

Hidroisomerización

Para la hidroisomerización se utiliza la zeolita beta con 0,5% de platino por peso. Se carga un autoclave Parr 4848 con 30 g de ácido graso y 1,2 g de catalizador para preparar un catalizador de 4% en peso. Se purga el reactor con gas H_2 durante cinco minutos y se calienta a 300 °C mientras se presuriza con H_2 a 4,0 MPa y se AGIta a una velocidad de 600 rpm. Luego de 16 horas, se enfría el reactor a 80 °C y se despresuriza. Se retiran los productos de la reacción y se hace un centrifugado. Se enfría el sobrenadante y se almacena para su análisis posterior.

Centrifugado

Se utiliza el centrifugado para retirar las partículas del catalizador ya que los productos de la isomerización e hidroisomerización son demasiado viscosos para filtrarse. Debido al punto de fusión relativamente alto de los ácidos grasos, se calienta la mezcla a 70 °C antes del centrifugado. El proceso de centrifugado se realiza a 1.200 rpm durante cinco minutos. Este proceso se realizó después de cada reacción para garantizar que no hubiera reacción adicional una vez que se retirará la muestra del reactor.

Esterificación

Los ácidos grasos se esterifican con metanol y así se crea un ácido graso éster metílico (AGEM) para probar su punto de nube y su composición como ácidos grasos. Esto se debe al alto punto de nube de los ácidos grasos saturados, que está sobre el límite del analizador del punto de nube (-40 hasta 50 °C). Adicionalmente, los ácidos grasos tienen puntos de fusión mucho más altos, lo que lleva a altos tiempos de resistencia en la columna CG. Se realizó la esterificación en una estación omni reacto (Thermo Scientific) usando ácido sulfúrico como catalizador. Se cargan aproximadamente 20 g de ácido graso en el reactor junto con 25 g de metanol y 0,4 g de ácido sulfúrico. Esto da una fracción molar de metanol/ácido graso de 10:1 y un catalizador con 2% en peso. Se adicionan ácido sulfúrico y metanol, y se deja que se mezclen a 350 rpm; luego, se adiciona el ácido graso a la mezcla y se fija la temperatura a 65 °C. Se deja que la reacción se lleve a cabo por dos horas bajo condiciones de reflujo. Una vez termina la reacción, se enfría el éster y se lava con agua tres veces para retirar toda traza de metanol, ácido y otras impurezas. El éster lavado se seca mediante $CaCl_2$ anhidro y se toma un número ácido para asegurar una conversión >99%.

CG/EM

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante el uso de un CG Varian CP 3800 (cromatógrafo de gases) y un EM (espectrómetro de masa) Varian 4000-8. La columna que se utilizó fue una columna de cera 60 m x 0,25 mm i.d. CP 50. La temperatura del inyector se ajustó a 230 °C. La temperatura en el horno de columna inició a 100 °C y se mantuvo por 0,5 minutos, aumentó a 150 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo por cinco minutos; luego aumentó a 220 °C en 5 °C/min y se mantuvo por 5,5 minutos. El gas transportador (He) se aumentó a una velocidad de flujo de 0,5 ml/min durante quince minutos; luego se incrementó a 2,0 ml a 0,3 ml/min y se mantuvo por diez minutos para un tiempo total de funcionamiento de treinta minutos.

Puntos de nube y fluidez

El análisis de los puntos de nube y de la fluidez se realizó en un Analizador de Punto de Nube, Fluidez y Congelación modelo PSA-70X (Phase Technologies, Richmond, BC) con exactitud de $\pm$1 °C. Se comprobó que una muestra estándar con punto de nube conocido estuviese dentro de 1 °C de su punto de nube a fin de garantizar el funcionamiento adecuado del instrumento. Luego se limpió con heptano el vaso de muestras y se enjuagó dos veces con 150 μL de muestra. Se comprobó el punto de nube colocando 150 μL de muestra en el analizador, bajando la temperatura en un rango de 1,5 °C/min hasta que se viesen cristales por primera vez. El analizador cumple con el método ASTM D5773 para la prueba de punto de nube.

Contenido de energía y viscosidad

Se evaluó el contenido de la energía en el biodiésel usando el SDT Q600 de TA Instruments. La muestra se analizó utilizando un análisis termogravimétrico (ATG) combinado con calorimetría diferencial de barrido para encontrar el contenido energético de la muestra. Se cargó la muestra en el horno y se ajustó la rampa de temperatura a 10 °C/min hasta 250 °C en un ambiente de N_2, luego el gas se cambió por aire para quemar la muestra. Esto permitió que la muestra se calentara después del punto de auto ignición y se queme en el aire. La energía que se libera a partir de la combustión de la muestra se registró en el tiempo. La integración de la curva se realizó dando el valor bajo de calentamiento de la sustancia. Se tomaron mediciones de viscosidad utilizando un viscosímetro Brookfield DV-E a 40°C. El rotor se ajustó a 30 rpm, danto una tasa de corte de 36,7/s.

Numero Ácido

Para la prueba del número ácido se adiciona 1g de la muestra a 10 ml de propanol con 3 gotas de solución de fenolftaleína y se AGIta a 180 rpm. Se añade a la mezcla una solución de KOH 0,1M gota a gota hasta que la muestra permanezca rosada durante diez segundos. Se registra el volumen de KOH y se utiliza para calcular el número ácido. La muestra hidrolizada se dividió en dos: una para la muestra original, y la segunda para someterse a las reacciones de isomerización/hidroisomerización. Luego se esterificaron las muestras y se generaron dos números ácidos diferentes. (Tabla 1).

Resultados

Los resultados de las reacciones isomerización/hidroisomerización (Tabla 2) mostraron una reducción en el punto de nube para los ésteres metílicos en los aceites de palma y de palmiste. El mejoramiento de las reacciones produjo una reducción de 4,7 y 13,9 °C en los ésteres de los aceites de palma y de palmiste, respectivamente. La tabla muestra que hay una reducción de 1 °C en el punto de nube en el aceite de palmiste mejorado y el biodiésel de canola no modificado, con una reducción del 13,5 °C en el biodiésel del aceite desechado sin modificar. Los resultados de las mejoras son consistentes con los de un estudio de Yori *et al.* (2006), en el que se realizó isomerización a una muestra de biodiésel acondicionada para el invierno. El estudio mostró una reducción de 4-6 °C en el punto de nube a partir de

Tabla 1. Pruebas de número ácido para reacciones de hidrólisis de conversión y esterificación.

Aceite vegetal	Hidrólisis		Esterificación	
	Número ácido (mg KOH/g aceite)	Conversión (%)	Número Ácido (mg KOH/g acido graso)	Conversión (%)
Palma	197,3	95,2	3,71	98,21
I/HI - Palma			2,98	98,56
Palmiste	249,6	96,9	4,02	98,64
I/HI - Palmiste			2,94	98,84
Canola	189,3	94,7	1,72	99,14
I/HI - Canola			3,26	98,37
Residual	185,2	92,4	3,51	98,25
I/HI - Residual			3,01	98,50

I/HI – Isomerizado/Hidroisomerizado

Tabla 2. Cambio en el punto de nube de las muestras originales posterior a las reacciones de isomerización/hidroisomerización.

Muestra	Punto de nube original (°C)	Nuevo punto de nube (°C)	Cambio °C
Aceite de palma	17,5	12,8	-4,7
Palmiste	10,9	-2,0	-12,9
Canola	-1,0	17,3	+18,3
Aceite Residual	11,5	15,9	+4,4

la muestra original usando un catalizador ácido sólido de circonio sulfatado. Los resultados de la reacción sobre los aceites de canola y el residual indican que los aceites con alto contenido de AGI no produjeron una reducción en el punto de nube.

El aceite de palma que contiene una gran cantidad de AGS y el aceite de palmiste con su contenido de AGS de cadena media producen una reducción en el punto de nube, comparados con los aceites vegetales de alto contenido AGI. Esto se debe a dos reacciones secundarias que ocurren en los ácidos grasos insaturados, como se muestra en la Figura 1. Estas reacciones secundarias son la isomerización *cis/trans* durante la isomerización y la hidrogenación durante la hidroisomerización. La elevación en el punto de nube se debe al alto punto de fusión en los productos de la reacción secundaria. El oleato metílico *cis*, el eliadato metílico *trans* y el estearato metílico saturado tienen puntos de fusión de -20, 10 y 37 °C, respectivamente, mientras que el éster metílico del ácido graso ramificado, isosterato metílico, tiene un punto de fusión de 26 °C. Por tanto, el aumento en el punto de fusión supera por mucho la disminución lograda por la ramificación. Los resultados de CG/EM (Tabla 3) muestran el perfil del éster metílico del ácido graso antes y después de las reacciones de mejoramiento.

Los resultados muestran que el rendimiento de la reacción en los productos de cadena ramificada es mayor en los ácidos grasos de cadena media (C14, C12) que en los de cadena larga (C16, C18). La combinación de una conversión más alta y un menor contenido de AGI es lo que da al biodiésel de aceite de palmiste su menor punto de nube, luego de las reacciones de isomerización/hidroisomerización.

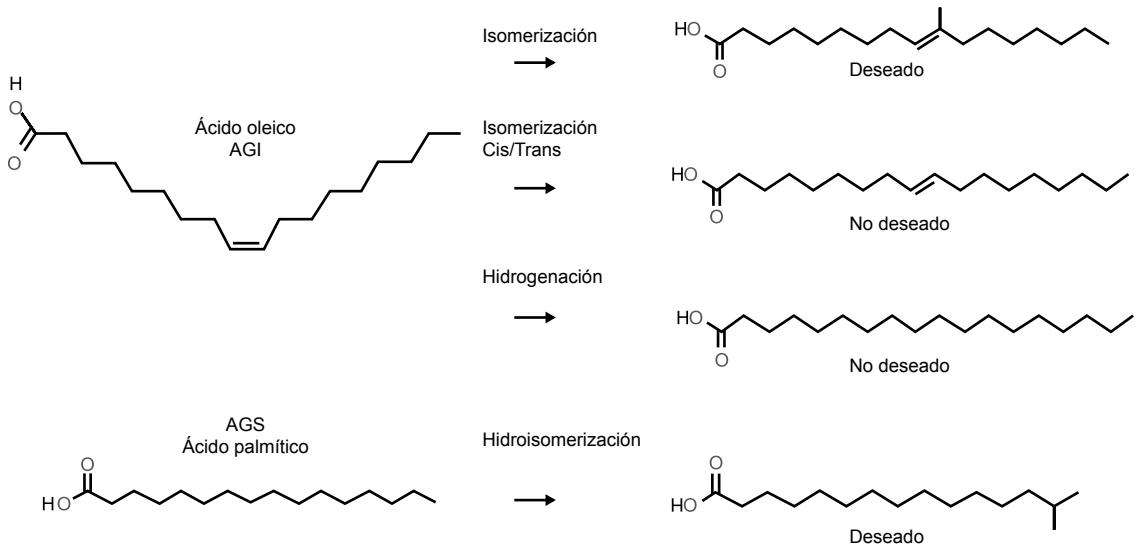


Figura 1. Productos deseados e indeseados en las reacciones de isomerización/hidroisomerización.

Tabla 3. Resultados CG/EM de los ésteres metílicos en los ácidos grasos después de las reacciones de isomerización/hidroisomerización.

Muestra	AGI	AGS							
	C18	C18	bc-C18	C16	bc-C16	C14	bc-C14	C12	bc-C12
Aceite de palma	50	4	0	45	0	1	0	0	0
I/HI Aceite de palma	6	23	22	25	20	0	2	0	0
Palmiste	12	4	0	9	0	22	0	49	0
I/HI Palmiste	0	9	5	5	3	12	8	22	25
Canola	94	2	0	4	0	0	0	0	0
I/HI-Canola	6	55	32	3	2	0	0	0	0
Aceite residual	85	6	0	8	0	1	0	0	0
I/HI Aceite residual	12	44	26	5	3	0	0	0	0

AGI – Ácido graso insaturado éster metílico
AGS – Ácido graso saturado éster metílico
I/HI – Isomerizado/hidroisomerizado
C# – Número de carbonos que contiene el éster metílico de ácido graso
bc – Especies de cadena ramificada

Las calidades del combustible evaluadas (Tabla 4) muestran una mejora en los biocombustibles de aceite de palmiste después de las reacciones de isomerización/hidroisomerización. El punto de nube, el de fluidez y la viscosidad mejoraron con la ramificación de los combustibles derivados de la palma. Se observa el efecto contrario en las muestras del biodiésel de canola y del aceite residual en las cuales se ve que las tres propiedades son afectadas por la reacción de mejoramiento. Este efecto se debe al alto contenido de AGI en los aceites de canola y los residuales, los cuales sufren las reacciones secundarias indeseables de la isomerización y la hidrogenación *cis/trans*. El contenido energético del biodiésel no se afectó en forma significativa por la reacción de mejora. Esto es debido a que el material de inicio y los productos son en mayor medida isómeros. Por tanto, los únicos cambios son los dos átomos secundarios y uno primario de carbono que cambian a dos primarios y uno terciario respectivamen-

Tabla 4. Efecto de las reacciones de isomerización/hidroisomeración sobre la calidad del combustible.

Muestra	Punto de nube (°C)	Punto de fluidez (°C)	Viscosidad (mm2/s) (a 40°C)	Contenido energético (kJ/g)	Densidad (kg/m^3) (a 15°C)
BD aceite de palma	17,5	15	4,42	41,2	882
BD aceite de palma I/HI	12,8	9	4,08	42,1	864
BD aceite de palmiste	10,9	9	4,58	40,7	850
BD aceite de palmiste I/HI	-2,0	-3	3,57	41,1	824
BD aceite de canola	-1,0	-15	4,53	43,4	874
BD aceite de canola I/HI	17,3	18	6,95	44,9	902
BD aceite residual	11,5	9	5,01	42,4	880
BD aceite residual I/HI	15,9	12	6,52	43,8	894

BD – Biodiésel
I/HI – Isomerizado/hidroisomerizado

te, lo que solo produce un rendimiento de 2,4 kJ/mol de energía diferencial total (Bernstein, 1962). Si bien el cambio es menor, hay un ligero incremento en el contenido de energía provocado por la hidrogenación de la parte no saturada. La adición de hidrógeno a la molécula aumenta posteriormente su contenido de energía (Bernstein, 1962). Una vez más, esto es más prevalente en las muestras de aceite con alto contenido de AGI.

Una reducción en el punto de nube de los biocombustibles que se derivan del aceite de palma les dará a esos productos un mayor uso en los mercados energéticos de clima boreal. Además de mejores puntos de nube en los combustibles, el mercado más amplio ayudará al crecimiento de la producción y exportación de la palma de aceite proveniente de países en desarrollo, dando impulso a una economía positiva y sostenible.

Estudio de tiempos

Se eligieron ácidos palmíticos y oleicos para estudiar la cinética de las dos reacciones de mejoramiento ya que son los AGS y AGI más comunes en los aceites de palma. El ácido hexanoico se utiliza para estudiar ácidos grasos de cadena pequeña bajo las condiciones de reacción. El estudio cinético que se muestra en la Figura 2 indica que el ácido hexanoico alcanza el equilibrio a las seis horas bajo condiciones de hidroisomerización, mientras que a la muestra de ácido palmítico le toma dieciséis horas alcanzar un nivel de producción. La conversión para la muestra del ácido oleico que se sometió a isomerización, se niveló a las seis horas. Sin embargo, el rendimiento de los isómeros de cadena ramificada a las seis horas fue de 27% con solo un ligero incremento hasta las 24 horas. Las constantes de equilibrio se calcularon a partir de la función de Gibbs para energía libre de formación (DG_f) en las especies presentes. Se calculó DG_f usando la ecuación Van Krevelen-Chermin, en la cual las constantes de equilibrio para las reacciones AH y AP fueron 1,03 y 1,07, respectivamente. Estas arrojaron concentraciones

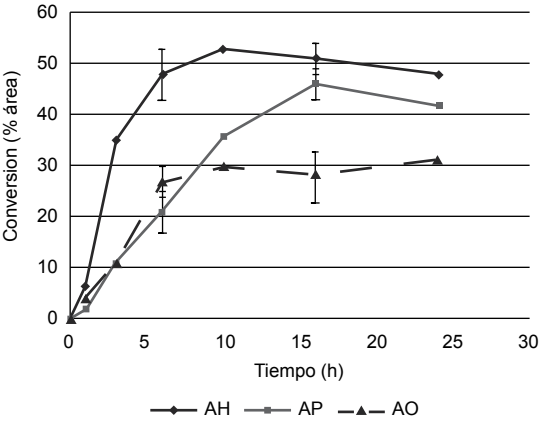


Figura 2. Efecto del tiempo de reacción sobre el rendimiento de la reacción del ácido oleico (AO) bajo isomerización y del ácido palmítico (AP) bajo hidroisomerización.

de equilibrio en 50,8 y 51,7% w/w para las especies ramificadas de AH y AP, respectivamente. La concentración de equilibrio con respecto a la reacción AH estaba de acuerdo con el valor calculado, dando un rendimiento experimental de equilibrio en el AH ramificado entre 48 y 53% w/w. Sin embargo, el rendimiento experimental de equilibrio del ácido palmítico fue de 42-46% w/w. Se especula que esta discrepancia se debe a los efectos de transferencia de masa en la molécula mayor, ya que la constante de equilibrio se calculó sin tener en cuenta la difusión (Wilde, 1990). La constante de equilibrio no se presenta para la muestra AO, ya que no es posible aislar el producto exacto que se forma durante la reacción de isomerización. Esto se debe a la migración del enlace doble y a la isomerización *cis*/*trans* de la AO.

Las velocidades iniciales de reacción en las reacciones AO y AP son similares, con una diferencia estadística no significativa en las barras de error. Sin embargo, la muestra de AH tiene una velocidad inicial de reacción mucho mayor que las muestras de AO o AP. Esto tal vez se deba al tamaño de las moléculas, donde el AH carbono 6 es mucho más pequeño que el AP carbono 16 y el AO carbono 18, permitiendo menos limitaciones en la transferencia de masa.

Las reacciones secundarias

Los compuestos de hidrocarburos son propensos a reacciones de ruptura bajo condiciones de alta temperatura, las cuales pueden envenenar los catalizadores y afectar los rendimientos. Los productos de las reacciones de ruptura son los ácidos grasos de las cadenas más pequeñas, y los hidrocarburos alcanos y olefínicos. Estos compuestos se detectaron en los análisis de CG/EM, sin embargo, las concentraciones fueron <5% y no afectaron los puntos de nube. Otra reacción de isomerización es la formación de compuestos dímeros debido a la oligomerización. Estos productos no aparecen en el análisis de CG, lo que requiere una destilación adicional para cuantificar la cantidad de los dímeros en la corriente del producto. Se realizaron dos destilaciones de los productos y no se registró evidencia de los dímeros. Esto coincide con la literatura en la cual el uso de zeolitas no produce dímeros a partir de la isomerización de compuestos AGI (Ngo *et al.*, 2007). Es muy posible que esto se deba al pequeño tamaño de los poros en la zeolita, que no permite que dos compuestos de AGI se unan en el sitio ácido y formen un dímero.

Conclusiones

Se ha mostrado que las reacciones de isomerización/hidroisomerización reducen en forma exitosa el punto de nube en los biocombustibles derivados del aceite de palma. Sin embargo, el punto de nube en el biodiésel del aceite de palma y el residual con altos AGI fue incrementado por las reacciones. El efecto negativo del alto contenido de AGI en las reacciones de isomerización/hidroisomerización está demostrado por el alcance en la reducción del punto de nube. Las muestras ordenadas de acuerdo con una mayor reducción en el punto de nube son: aceite de palmiste > de palma > residual > de canola. Este orden es inverso para el contenido de AGI. Las reacciones de mejoramiento que se realizaron en aceites de palma y de palmiste tuvieron un efecto positivo en otras dos cualidades de los combustibles, a saber: el punto de fluidez y la viscosidad. Con el mejoramiento en el punto de nube y en las otras cualidades de los combustibles como resultado de las reacciones de isomerización/hidroisomerización, los combustibles derivados de la palma ahora tienen la capacidad de ingresar a un mayor mercado dentro de los biocombustibles.

Bibliografía

Abigor, R.; Uadia, P.; Foglia, T.; Haas, M.; Jones, K.; Okpefa, E. y Bafor, M. (2000). Lipase-catalysed production of biodiésel fuel from some nigerian lauric oils. *Biochemical Society Transactions, 28*(6), 979-982.

Bernstein, H. (1962). Bond energies in hydrocarbons. *Trans.Faraday Soc., 58*(0), 2285-2306.

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

Karmakar, A.; Karmakar, S. y Mukherjee, S. (2010). Properties of various plants and animals feedstocks for biodiésel production. *Bioresource Technology, 101*(19), 7201-7210.

Knothe, G. y Dunn, R. O. (2009). A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and ésters determined by differential scanning calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists' Society, 86*(9), 843-856.

Lammertsma, E. I.; de Boer, H. J.; Dekker, S. C.; Dilcher, D. L.; Lotter, A. F. y Wagner-Cremer, F. (2011). Global CO2 rise leads to reduced maximum stomatal conductance in florida vegetation. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 108*(10), 4035-4040.

Ngo, H. L.; Nuñez, A.; Lin, W. y Foglia, T. A. (2007). Zeolite-catalyzed isomerization of oleic acid to branched-chain isomers. *European Journal of Lipid Science and Technology, 109*(3), 214-224.

Ono, Y. (2003). A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes. *Catalysis Today, 81*(1), 3-16.

Reaume, S. J. y Ellis, N. (2011). Optimizing reaction conditions for the isomerization of fatty acids and fatty acid methyl ésters to their branch chain products. *Journal of the American Oil Chemists' Society,* , 1-11.

Reaume, S. y Ellis, N.(2012) Synergistic effects of skeletal isomerization on oleic and palmitic acid mixtures for the reduction in cloud point of their methyl ésters. *Energy and Fuels.*

Thamsiriroj, T. y Murphy, J.D. (2009). Is it better to import palm oil from thailand to produce biodiésel in ireland than to produce biodiésel from indigenous irish rape seed? *Applied Energy, 86*(5), 595-604.

Tyson, K. S. (2001). Biodiésel handling and use guidelines. *National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004.*

Wilde, J.P. (1990). Enthalpy and entropy of organic compounds from group contributions. SFCC Publications 58, Memorandum, LR M-635.

Yori, J. C.; D'Amato, M. A.; Grau, J. M.; Pieck, C. L. y Vera, C. R. (2006). Depression of the cloud point of biodiésel by reaction over solid acids. *Energy Fuels, 20*(6), 2721-2726.