

# Efecto del crecimiento de la cadena alquílica en la descomposición unimolecular de sustitutos de biodiésel.

## Effect of alkyl chain growth in the unimolecular decomposition of biodiesel substitutes.

Alfredo Quinto Hernández\* (1).

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Zacatepec, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Calzada Tecnológico No. 27, Zacatepec, Morelos, 62780  
[alfredo.qh@zacatepec.tecnm.mx](mailto:alfredo.qh@zacatepec.tecnm.mx).

\*corresponding author.

Artículo recibido en septiembre 22, 2024; aceptado en octubre 11, 2024.

### Resumen.

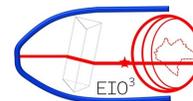
*El presente trabajo aborda la disociación unimolecular en fase gaseosa del Formiato de Etilo y Acetato de Etilo a 193 nm, usando Espectroscopia Translacional de Fotofragmentación (PTS) basada en radiación sincrotrón VUV. El Formiato de Etilo y Acetato de Etilo son sustitutos de biodiésel de cadena corta y saturada, los cuales se caracterizan por una estructura molecular análoga a la de los componentes “reales” del biodiésel. Se obtuvieron datos de Tiempo de Vuelo (TOF) para diversos fragmentos resultantes de las disociaciones unimoleculares de los ésteres de etilo. Los datos TOF fueron simulados para crear distribuciones de energía translacional ( $P(E_T)$ ) que permitieron identificar canales de disociación primaria. Estos canales son comparados para explorar la complejidad de las reacciones, como resultado del crecimiento de la cadena alquílica entre el Formiato de Etilo y el Acetato de Etilo. Nuestro análisis permitió establecer que mientras en la disociación unimolecular del Formiato de Etilo se presentan reacciones simples de eliminación de Hidrógeno atómico, en el Acetato de Etilo se logran observar reacciones más complejas incluyendo una disociación sincrónica de tres cuerpos. Este tipo de reacciones son raramente vistas en la naturaleza.*

**Palabras claves:** Biodiésel, fragmentación láser, radiación sincrotrón, reacciones unimoleculares.

### Abstract.

*The present work focuses on the unimolecular dissociations of Ethyl Formate and Ethyl Acetate at 193 nm in the gas phase, using VUV synchrotron radiation-based Photofragmentation Translational Spectroscopy (PTS). Ethyl Formate and Ethyl Acetate are short-chain and saturated biodiesel substitutes, whose molecular structure is analogous to that of the “real” biodiesel components. Time-of-Flight (TOF) data were recorded for the various fragments resulting from the unimolecular dissociations of the ethyl esters. The TOF data were simulated to construct translational energy distributions ( $P(E_T)$ ) thus allowing identification of primary dissociation channels. Once compared, the  $P(E_T)$  distributions allowed distinguish the complexity of such reactions, as a result of the alkyl chain growth between Ethyl Formate and Ethyl Acetate. Our analysis allowed us to establish that while the unimolecular dissociation in Ethyl Formate simple atomic Hydrogen elimination reactions occur, in Ethyl Acetate more complex reactions can be observed including a synchronous three-body dissociation. This type of reaction is rarely seen in nature.*

**Keywords:** Biodiesel, laser fragmentation, synchrotron radiation, unimolecular reactions.

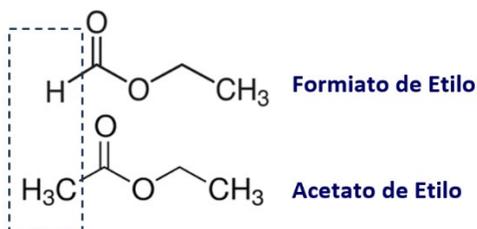


## 1. Descripción de la conferencia.

El uso ubicuo de combustibles fósiles ha tenido consecuencias negativas en el medio ambientales, y en particular en el cambio climático que enfrentamos actualmente. Esto nos han llevado a plantear nuevas estrategias para producir energía limpia, renovable y sostenible. El biodiésel ha emergido como un potencial combustible para contribuir a satisfacer la demanda de energía con estas características deseables, dada su capacidad de reemplazo al diésel. Sin embargo, para hacer que el biodiésel sea un combustible competitivo y eficiente es necesario una comprensión detallada de los procesos químicos que ocurren durante su uso. Cualquier reacción química que involucre el biodiésel es compleja, debido a su tamaño y estructura electrónica molecular. La complejidad de las reacciones del biodiésel se asocia a los siguientes factores, pues el biodiésel

- 1) es una mezcla de ésteres metílicos o etílicos con cadenas largas de átomos de carbono, lo que induce múltiples reacciones, incluyendo reacciones de disociación unimolecular, oxidación, isomerización, polimerización, abstracciones y adiciones de hidrógeno atómico entre otras, (Westbrook et al., 2011),
- 2) presenta un alto contenido de oxígeno, así como insaturaciones y ramificaciones en sus componentes,
- 3) produce diversos precursores químicos reactivos en sus diferentes etapas de uso, desde descomposiciones unimoleculares a bajas temperaturas hasta la combustión que puede registrarse hasta 2600 K (Lu et al., 2011), y
- 4) tiene contacto instantáneo (o sus productos reactivos) con superficies metálicas del motor, lo que potencialmente inducen subsecuentemente a reacciones de corrosión, o producción de partículas como el hollín.

Este trabajo presenta información sobre las principales reacciones de disociación unimolecular en las moléculas “modelo” o sustitutos de biodiésel Formiato de Etilo y Acetato de Etilo (**Fig. 1**). Su menor peso molecular permite simplificar el estudio de los componentes saturados etílicos “reales” contenidos en el biodiésel. Así, la información resultante es relevante para explicar la química de disociación del biodiésel. La diferencia molecular entre Formiato de Etilo y Acetato de Etilo reside en el crecimiento de su cadena alquílica. Para inducir la disociación unimolecular de los ésteres se empleó una fotólisis a 193 nm en un ambiente libre de colisiones, usando PTS.

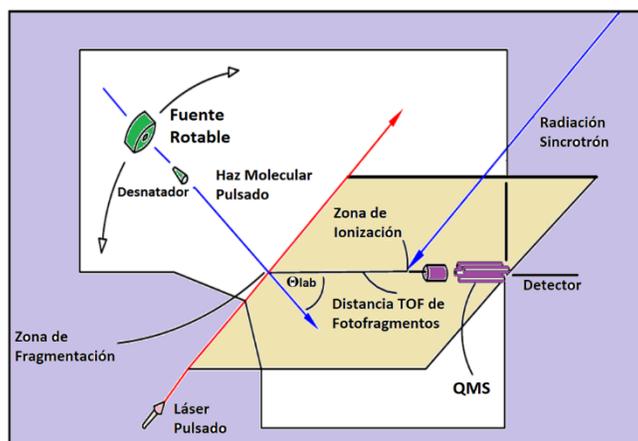


**Figura 1.** Estructura molecular del Formiato de Etilo y Acetato de Etilo. En el recuadro en líneas discontinuas se enfatiza el crecimiento de la estructura alquílica.

## 2. Métodos.

Los experimentos se llevaron a cabo en el *Chemical Dynamics Beamline 21A* del *National Synchrotron Radiation Research Center* (NSRRC) en Hsinchu, Taiwán. La fotodisociación de cada éster requirió la producción de su respectivo haz molecular supersónico. Para esto, se prepararon mezclas independientes de 10% de Formiato de Etilo en Helio y 10% de Acetato de Etilo en Helio en contenedores, para luego usarse para formar haces moleculares enfriados. Esto se logra al expandir los gases al vacío a través de una válvula pulsada con una contrapresión ~1000 Torr al ingresar a una cámara fuente (**Fig. 2**). La máquina de haces cruzados fue adaptada para la ejecución de experimentos de fotofragmentación utilizando una cámara fuente giratoria con un detector fijo. Una descripción de la máquina se encuentra disponible (Lin et al., 2002). El haz molecular cruza un láser de excímero de 193 nm no polarizado en ángulo de 90°. La potencia del láser se dosificó asegurando que los espectros TOF grabados no fueran resultado de procesos multifotónicos. Los fotofragmentos neutros viajaron 10.05 cm a través de dos cámaras separadas

con diferencia de presión antes de su ionización por un haz de radiación de sincrotrón VUV. Este haz se cruza en ángulo recto con el eje TOF en una cámara de ultra alto vacío. Los fotofragmentos ionizados fueron seleccionados de acuerdo a su relación masa-a-carga ( $m/z$ ) por un filtro cuadrupolo de masa (QMF), antes de llegar a contarse por un detector Daly. Los tiempos de vuelo de los fotofragmentos ionizados se representan en diagramas TOF. Los datos experimentales TOF obtenidos se ajustaron usando métodos de convolución hacia adelante usando algoritmos vía los softwares PHOTRAN (Harich, 2003) o CMLAB3 (Harich, 1989).



**Figura 2.** Experimento para la fotofragmentación por Espectroscopia Translacional de Fotofragmentación del Formiato de Etilo y Acetato de Etilo a 193 nm.

Ambos programas simulan los espectros TOF basados en propuestas de distribuciones de energía traslacional,  $P(E_T)$ , ingresadas por el usuario. Por conservación de energía fue posible la identificación de canales primarios de la fotofragmentación de las moléculas en Figura 1, estimando la Energía Traslacional  $E_T$  de la fotofragmentación,

$$E_T = h\nu_{\lambda=193\text{nm}} - D_0 - E_{\text{int}} \quad (1)$$

donde  $h\nu_{\lambda=193\text{nm}} = 148.14$  Kcal/mol es la energía depositada en los ésteres para lograr la fragmentación,  $D_0$  es la energía de disociación de los ésteres, y  $E_{\text{int}}$  es la energía interna de los fragmentos resultantes.

### 3. Desarrollo.

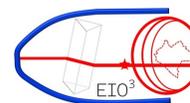
#### A. Fotofragmentación de Formiato de Etilo: Liberación de Hidrógeno atómico

El espectro TOF de  $m/z=+1$  (H) a un ángulo de laboratorio  $\Theta_{\text{lab}}=50^\circ$ , se muestra en la **Fig. 3**, con una  $h\nu_{\text{sincrotrón}}=16.83$  eV. Esta energía es relativamente superior a la energía de ionización de H, reportado en 13.59 eV (NIST Chemistry WebBook). El espectro TOF se ajustó de manera iterativa hasta que la curva de distribución de liberación de energía traslacional ( $P(E_T)$ ) en el centro de masas fue construida (Figura 4). Para la reacción de liberación de hidrógeno atómico en ecuación (2)

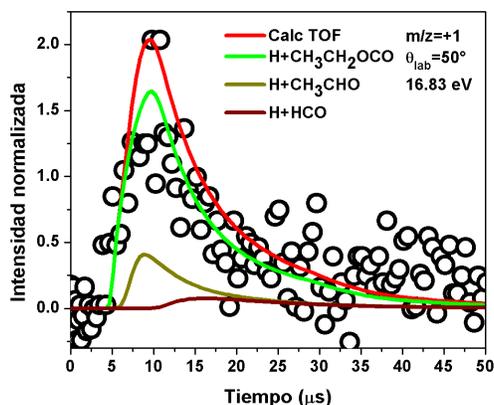
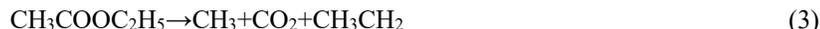


donde  $D_0=97.2$  Kcal/mol (Balla et al., 2017), es posible estimar que  $E_T=50.94$  Kcal/mol, así coincidiendo con el resultado experimental de la **Fig. 4**. En esta figura se observa que la línea continua color verde cae en un valor de 52 Kcal/mol, identificándose así la reacción en ecuación (2).

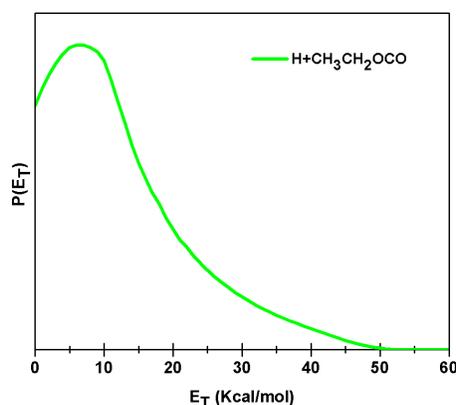
#### B. Fotofragmentación de Acetato de Etilo: Disociación sincrónica de Tres cuerpos.



La reacción en ecuación (3), fue verificada como disociación sincrónica de 3 cuerpos,

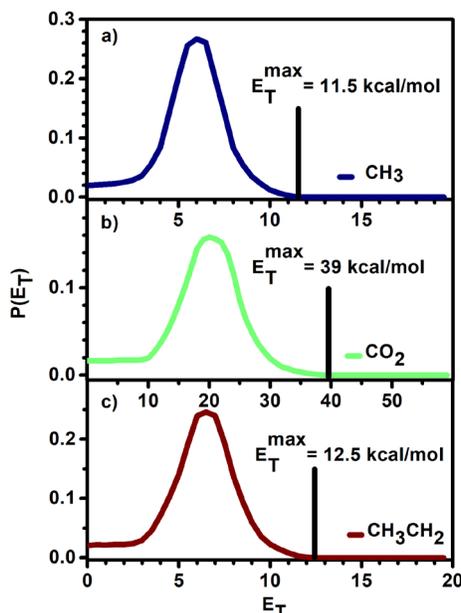
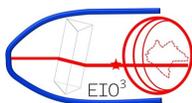


**Figura 3.** Espectro TOF para  $m/z=+1$  (H). Los datos TOF se representan con círculos abiertos y el ajuste con línea color verde sugiera la presencia de la reacción en la ecuación (2).



**Figura 4.** Distribución de energía Translacional del canal primario en ecuación (2) usando CMLAB3.

En la **Fig. 5** se muestran las distribuciones primarias de energía translacional  $P(E_T)$  asociadas a los fragmentos a)  $m/z=+15$ , b)  $m/z=+44$  y  $m/z=+29$  provenientes de la disociación unimolecular del Acetato de Etilo. Estas distribuciones surgen para obtener una simulación completa de sus respectivos datos TOF (no mostrados aquí). Las liberaciones de energía translacional máxima  $E_T^{\max}$  se han determinado en 12.5, 39 y 12.5 kcal/mol, para los fragmentos  $m/z=+15$  ( $\text{CH}_3$ ),  $m/z=+29$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), y  $m/z=+44$  ( $\text{CO}_2$ ); respectivamente. La adición de los valores máximos de  $E_T$  de cada fragmento permiten estimar un  $E_T$  total, equivalente a 64 kcal/mol, un valor bastante próximo a la energía translacional disponible esperado (78.14 kcal/mol), considerando el nivel de disociación energético  $D_0$  situado en 70 kcal/mol (Hintsá et al., 1988). Este resultado es aceptable dada las condiciones experimentales presentadas en este trabajo y que no existe un valor teórico riguroso de tal disociación.



**Figura 5.** Distribuciones  $P(E_T)$  para los fragmentos a)  $m/z=+15$ , b)  $m/z=+44$  y c)  $m/z=+29$ , correspondientes a  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ .

### Conclusiones.

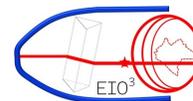
Se realizó un estudio de fotofragmentación del Formiato de Etilo y el Acetato de Etilo a 193 nm en condiciones libre de colisión, en el cual se logró determinar reacciones primarias de eliminación de hidrógeno atómico y de disociación sincrónica de tres cuerpos, respectivamente.

### Créditos.

El autor agradece el apoyo financiero que el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) otorgó al Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Zacatepec, en colaboración con la Universidad de Sonora, la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y la Universidad de Oxford, bajo el Proyecto Ciencia de Frontera No. 549 489 para la realización del presente trabajo. Proyecto aprobado por el FORDECYT – PRONACES.

### Referencias bibliográficas.

- Balla, R., Muthaiah B. and Arathala (2017).** *Experimental and RRKM Investigations on the Degradation of Ethyl Formate.* ChemPubSoc Europe, 2, 11603-11615.
- Harich, S. A. (2003).** *PHOTRAN.* University of California, Santa Barbara.
- Harich, S. A. (1989).** *CMLAB3, A program for forward convolution analysis of photodissociation.* University of California, Santa Barbara.
- Hints, E. J., Wodtke, A. M., Lee, Y. T. (1988).** *Infrared Multiphoton Dissociation of Ethyl and Methyl Acetate.* Journal of Physical Chemistry, 92, 5379-5387.



**Lin, J. J., Chen, Y., Lee, Y. Y., Lee, Y. T., Yang, X. M. (2002).** *Photodissociation dynamics of CH<sub>3</sub>Cl at 157.6 nm: Evidence for CH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^3B_1/\tilde{a}^1A_1$ )+HCl product channels.* Chemical Physics Letters, 361, 374–382.

**Lu, X., Han, D., & Huang, Z. (2011).** *Fuel design and management for the control of advanced compression-ignition combustion model.* Progress in energy and combustion science, 37(6), 741-783.

**NIST Chemistry WebBook.** <http://webbook.nist.gov>

**Westbrook, C. K., Naik, C. V., Herbinet, O., Pitz, W. J., Mehl, M., Sarathy, S. M., Curran, H. J. (2011).** *Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels.* Combustion and Flame, 158(4), 742-755.

### Biografía del investigador.



**Alfredo Quinto Hernández** es Profesor-Investigador Titular “C” del Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Zacatepec. Obtuvo su grado de Doctor of Philosophy en la Universidad de California, Santa Barbara (Estados Unidos de América) y realizó Investigación Posdoctoral en el Departamento de Química de la Universidad de Oxford (Reino Unido). Ha sido investigador visitante en varios centros de investigación en Estados Unidos, Asia y Europa. Sus líneas de investigación se centran en la síntesis y descomposición de biocombustibles, determinación de su capacidad corrosiva, así como en la biorrefinación de desechos lignocelulósicos para la obtención de productos de alto valor agregado. Para esto utiliza técnicas basadas en Fotoquímica, Fotofísica, Termo/Electrocatalisis, Radiación Sincrotrón, Físicoquímica Teórica Molecular y Ciencia de Corrosión. Actualmente su grupo de investigación realiza Proyectos de Investigación en Ciencia de Frontera financiados por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) y el Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Morelos (CCYTEM). Su contribución a la formación de Recursos Humanos incluye 1 Investigador en Repatriación CONAHCYT, 2 Investigadoras Posdoctorales CONAHCYT, 2 Tesistas Doctorales, 14 Tesistas de Maestría y 20 Tesistas de Licenciatura. Ha sido becario de la Academia Mexicana de Ciencias, la Fundación México-Estados Unidos para la Ciencia, UCMEXUS, *The Royal Society of London* y CONAHCYT. Actualmente es Investigador Nacional Nivel 1 del SNII – CONAHCYT. Ha sido distinguido con la *Newton International Fellowship* de *The Royal Society*, el *Graduate Dissertation Award* de la Universidad de California, Santa Barbara, y el Premio Nacional de la Juventud en Actividades Académicas otorgado por el Presidente de México.