

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Diseño e Implementación de un reactor de procesamiento continuo para la intensificación del proceso de producción de biodiesel a partir de aceite residual

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:
Ingeniero Químico

Presentado por:

Kelly Kimberly Beltrán Borbor
Angelo Geovanny Piza Espinoza

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2022

DEDICATORIA

El presente proyecto se lo dedico a mis padres por ser el pilar fundamental en mi formación académica, por brindarme su apoyo incondicional en cada una de mis metas y por confiar en mí.

A mi hermano Tommy, por estar conmigo en las situaciones más difíciles de mi vida y por motivarme a ser mejor persona.

A mis mascotas Mishi, Kira y Pelussa, a quienes aprecio, amo y me incentivan a seguir adelante para consentirlos y darles la vida que se merecen.

A mi grupo favorito NU'EST y a mi artista favorito Baekhyun, por enseñarme a luchar por mis sueños y ser perseverante en mis metas. A mi persona favorita Jean Carlos, a mis amigos y a todos, quienes confiaron en mí y me apoyaron a lo largo de la carrera.

Kelly Kimberly Beltrán Borbor

DEDICATORIA

El presente proyecto lo dedico a mis padres, quienes me brindaron apoyo cada día de mi formación. A mis hermanos Erick y Rosa que fueron mi compañía en momentos difíciles ofreciéndome su alegría y confianza.

A mis mejores amigos, Josué y Sandy, con los que he compartido muchas cosas incluso antes de comenzar la carrera. Al mejor equipo de videojuegos, los Team Play.

A mi gatita, que me daba su cariño cuando me sentía cansado, aunque sea para pedir comida. Y al grupo de amigos que conseguí en la universidad, por brindarme su apoyo moral.

Angelo Geovanny Piza Espinoza

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a mis tutores Andrea Barcia y Diana Tinoco, por su guía en el desarrollo de este proyecto.

A todo el equipo de investigación a cargo del Laboratorio de Procesos Químicos, por su paciencia y arduo trabajo en la parte experimental.

Agradezco a todos los profesores que fueron parte de mi formación profesional, en especial al profesor David Matamoros y a quienes fueron parte sustancial en el desarrollo de los cálculos del proyecto.

Finalmente, agradezco a Dios por haberme guiado con firmeza y fortaleza frente a las adversidades, por poner en mi camino un sinnúmero de oportunidades y enseñanzas.

Kelly Kimberly Beltrán Borbor

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios principalmente, por haberme dado la sabiduría para seguir adelante. A mis tutores Andrea Barcia y Diana Tinoco, que con mucha paciencia fueron la guía para la culminación de este proyecto.

Al equipo del Laboratorio de Procesos, Medelyne, Jeirlynn y Mishel, por su colaboración y ardua labor en la parte experimental.

A los profesores, quienes consolidaron los conocimientos necesarios para la elaboración de este proyecto. A Haci Baykara quien en su momento dio palabras de aliento sobre el desarrollo profesional y personal.

A la jefa que tuve durante las Pasantías, Gabriela González, quien me compartió su experiencia en la carrera con mucha paciencia y fue como una segunda madre al darme la confianza necesaria para ingresar al mundo laboral.

Angelo Geovanny Piza Espinoza

DECLARACIÓN EXPRESA

"Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; *Kelly Kimberly Beltrán Borbor* y *Angelo Geovanny Piza Espinoza* damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual"



Kelly Kimberly Beltrán Borbor



Angelo Geovanny Piza Espinoza

EVALUADORES

Ing. Nadia Flores, M. Sc.

PROFESOR DE LA MATERIA

Ing. Andrea Barcia, M. Sc.

PROFESOR TUTOR

Ing. Diana Tinoco, PhD

PROFESOR COTUTOR

RESUMEN

El aumento de la demanda energética y el deterioro ambiental a lo largo de los años ha inducido la búsqueda de alternativas sustentables para la producción de energía. Una opción viable es la fabricación de biodiesel a partir de aceite residual. De manera convencional, este proceso se realiza en reactores intermitentes, cuyos tiempos de reacción son extensos y repercuten en un alto consumo energético. Por lo cual, el objetivo principal de este proyecto es intensificar el proceso utilizando un reactor de flujo continuo, aminorando el tiempo de producción, con rendimientos similares.

Para ello, se utilizaron los principios cinéticos de la reacción de transesterificación, el estudio mecánico de los fluidos implicados, y los fenómenos de transporte de calor en el diseño y dimensionamiento del reactor propuesto. Así pues, el reactor tubular logró reducir el tiempo significativamente hasta 10 minutos con un rendimiento del 83.33% y del 84.09% para las relaciones molares aceite-metanol 1:4 y 1:12 respectivamente. Estos resultados fueron satisfactorios en comparación a los rendimientos en batch.

Se evaluó la calidad del biodiesel obtenido para ambas relaciones molares bajo la normativa INEN y ASTM, cuyos resultados se encontraron dentro de los límites permisibles. Finalmente, se realizó un análisis económico incluyendo la relación molar 1:6. Este último se seleccionó como solución óptima; puesto que, presentó un tiempo de retorno de inversión de 2 años y 2 meses con un TIR de 23.01%. De manera general, la propuesta incrementa 9 veces los ingresos del proceso convencional e intensifica la producción.

Palabras Clave: Biodiesel, intensificación, microrreactor, aceite residual

ABSTRACT

The increasing energy demand and environmental deterioration over the years has led to the search for sustainable alternatives for energy production. One viable option is the production of biodiesel from waste oil. Traditionally, this process is carried out in batch reactors, whose reaction times are long and result in high energy consumption. Therefore, the main objective of this project is to intensify the process using a continuous flow reactor, reducing the production time, with similar yields.

For this purpose, the kinetic principles of the transesterification reaction, the mechanical study of the fluids involved, and the heat transport phenomena were used in the design and sizing of the proposed reactor. Consequently, the tubular reactor achieved significant time reduction up to 10 minutes with a yield of 83.33% and 84.09% for the oil-methanol molar ratios 1:4 and 1:12, respectively. These results were satisfactory compared to the batch yields.

The quality of the biodiesel obtained for both molar ratios was evaluated under INEN and ASTM standards, whose results were within the permissible limits. Finally, an economic analysis was performed including the 1:6 molar ratio. The latter was selected as the optimal solution, since it displayed a payback time of 2 years and 2 months with an IRR of 23.01%. In general, the proposal increases 9 times the income of the conventional process and intensifies the production.

Keywords: *Biodiesel, Intensification, microreactor, waste oil.*

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ABSTRACT	II
ÍNDICE GENERAL	III
ABREVIATURAS.....	VI
SIMBOLOGÍA.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	XI
CAPÍTULO 1.....	1
1. Introducción	1
1.1. Descripción del problema	1
1.2. Justificación del problema	2
1.3. Objetivos	3
1.3.1. Objetivo general.....	3
1.3.2. Objetivos Específicos.....	3
1.4. Marco teórico.....	3
1.4.1. Biodiesel	3
1.4.1.1. Materia prima	5
1.4.1.2. Propiedades fisicoquímicas.....	6
1.4.2. Síntesis de biodiesel	8
1.4.2.1. Mecanismo de transesterificación	8
1.4.2.2. Parámetros operacionales que afectan la reacción.....	9
1.4.3. Tecnologías de reactor	10
1.4.3.1. Procesamiento por lotes.....	11
1.4.3.2. Procesamiento continuo.....	11
1.4.3.3. Modelo cinético y ecuación de diseño	12
CAPÍTULO 2.....	14
2. Metodología	14
2.1. Planteamiento de la ecuación de diseño	15

2.1.1.	Dimensionamiento del reactor tubular	17
2.1.2.	Diseño del reactor tubular	18
2.1.2.1.	Estudio del comportamiento del flujo de fluidos en tuberías a microescala.....	18
2.1.2.2.	Transferencia de calor en tuberías a microescala.....	19
2.2.	Producción de biodiesel	20
2.2.1.	Preparación de la solución catalítica.....	20
2.2.2.	Reacción de transesterificación	20
2.2.3.	Separación y obtención del biodiesel.....	21
2.2.4.	Rendimiento.....	22
2.3.	Caracterización fisicoquímica del aceite y el biodiesel.....	23
2.3.1.	Punto de nube.....	23
2.3.2.	Punto de escurrimiento	23
2.3.3.	Densidad.....	23
2.3.4.	Acidez	23
2.3.5.	Índice de saponificación.....	24
2.3.6.	Índice de yodo.....	25
2.3.7.	Poder calorífico	25
2.3.8.	Punto de combustión	25
2.3.9.	Cenizas.....	26
2.3.10.	Viscosidad cinemática	26
2.4.	Análisis económico.....	27
CAPÍTULO 3.....		28
3.	Resultados Y Análisis	28
3.1.	Especificaciones técnicas del reactor propuesto.....	28
3.1.1.	Sistema de bombeo	28
3.1.2.	Dimensionamiento del reactor	29
3.2.	Resultados del diseño experimental.....	33

3.2.1. Rendimiento.....	33
3.2.2. Diseño Factorial Completo 2^k	36
3.3. Resultados de la caracterización.....	38
3.3.1. Aceite Residual.....	39
3.3.2. Biodiesel.....	40
3.4. Análisis económico.....	41
CAPÍTULO 4.....	46
4. Conclusiones Y Recomendaciones.....	46
4.1. Conclusiones.....	46
4.2. Recomendaciones.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	49
APÉNDICES.....	54
APÉNDICE A: CONSIDERACIONES PARA EL DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO.....	54
APÉNDICE B: RESOLUCIÓN DEL PRINCIPIO DE BERNOULLI.....	55
APÉNDICE C: RESULTADOS DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR.....	59
APÉNDICE D: RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFÍA.....	62
APÉNDICE E: ANÁLISIS ECONÓMICO.....	63
APÉNDICE F: RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL COMPLETO EN R.....	67
APÉNDICE G: EVIDENCIA FOTOGRÁFICA DE LA EXPERIMENTACIÓN.....	68

ABREVIATURAS

ASTM	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales
FFA	Ácido graso libre
FAME	Ácido graso de metil éster
TG	Triglicéridos
M	Metanol
MG	Monoglicéridos
DG	Diglicéridos
EM	Metil éster de ácido graso
G	Glicerol
PVC	Policloruro de vinilo
INEN	Instituto Ecuatoriano de Normalización
NTE	Norma Técnica Ecuatoriana
TIR	Tasa Interna de Retorno
VAN	Valor Actual Neto
PRI	Periodo de Recuperación de la Inversión
RM	Relaciones Molares

SIMBOLOGÍA

mm	Milímetro
%p/p	Porcentaje peso a peso
%v/v	Porcentaje volumétrico
°C	Grados centígrados
KOH	Hidróxido de potasio
NaOH	Hidróxido de sodio
MetOH	Metanol
Ac	Aceite
CO ₂	Dióxido de carbono
ppm	Partes por millón
K	Constante de velocidad
E	Energía de activación
C _i	Concentración molar del compuesto i
C _{i0}	Concentración molar inicial del compuesto i
C _{if}	Concentración molar final del compuesto i
C _{cat}	Concentración másica del catalizador
k _{cat}	Efecto del catalizador
R	Constante de los gases ideales
T	Temperatura
r _i	Velocidad de reacción del compuesto i
X _i	Conversión del compuesto i
τ	Tiempo de residencia
v ₀	Flujo volumétrico (caudal)
v	Velocidad lineal de flujo

Re	Número de Reynolds
μ	Viscosidad dinámica
ρ	Densidad
h_f	Pérdida de carga
f	Coefficiente de fricción de Darcy
D_{ext}	Diámetro externo de la tubería
D_{int}	Diámetro interno de la tubería
g	Aceleración de la gravedad
P	Presión manométrica
z	Altura vertical de un cuerpo con respecto a un punto de referencia
L	Longitud de la tubería
ν	Viscosidad cinemática
ΔT	Diferencia de temperatura
h	Coefficiente de transferencia de calor por convección
\dot{Q}	Razón de transferencia de calor
k_{PVC}	Conductividad térmica del PVC
gal	Galones
BD	Biodiesel

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Reacción General de transesterificación en donde se observa una sustitución de los grupos alcoxi del ester (encerrados en azul) con la cadena del alcohol (encerrada en rojo).	8
Figura 1.2. Reacción de Transesterificación para la producción de Biodiesel. Adaptado de (Montpetit & Tremblay, 2016)	9
Figura 1.3. Sistema de ecuaciones diferenciales del modelo cinético desarrollado por (Narváez et al., 2007). Adaptado de Risco & Alcívar (2022)	13
Figura 2.1. Esquema de la metodología aplicada.....	14
Figura 2.2. Diagrama de flujo de procesos para la producción de biodiesel en el reactor tubular	21
Figura 3.1. Perfil de concentración molar de la metanólisis del aceite de palma de Narváez et al. (2015) adaptado a un reactor tubular a 60°C y 1% KOH con (a) RM 1:4 y (b) RM 1:12.....	30
Figura 3.2. Plano de diseño del reactor tubular	32
Figura 3.3. Conversión de los ácidos grasos en FAME encontrados en el biodiesel proveniente de Aceite Frito (a) RM 1:4 y (b) RM 1:12 y Aceite Virgen (c) RM 1:4 y (d) RM 1:12 producidos en el reactor batch y reactor tubular.....	35
Figura 3.4. Efecto individual de los 3 factores en el diseño experimental factorial completo.....	37
Figura 3.5. Interacción cruzada entre los 3 factores en el diseño experimental factorial completo.....	38
Figura 3.6. Análisis de flujo de caja para las RM consideradas en el estudio económico	44
Figura 3.7. Rendimientos de producción de biodiesel a diferentes RM en el reactor tubular	45

Figura B.1. Esquema del sistema antes del ingreso hacia el reactor tubular	55
Figura C.1. Placa horizontal de superficie superior caliente de área A_s y perímetro p .	59
Figura G.1. Vista frontal real del reactor batch a escala laboratorio	68
Figura G.2. Vista (a) frontal del reactor tubular construido a escala laboratorio y (b) lateral de la tubería del reactor tubular en configuración espiral	68
Figura G.3. Proceso de separación por (a) evaporación rotativa del metanol, por decantación del biodiesel y glicerina cruda a partir de (b) aceite virgen y (c) aceite residual y por (d) lavado en agua de las trazas	68
Figura G.4. Prueba de mecánica de fluidos entre el aceite y el agua aplicando el principio de Bernoulli.....	69
Figura G.5. Caracterización fisicoquímica del biodiesel: (a) Punto de combustión y cenizas, (b) Poder calorífico y (c) Saponificación	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del biodiesel (McCormick, 2006; Balat & Balat, 2008)	7
Tabla 1.2. Composición de ésteres metílicos en biodiesel de diferente materia prima (C. A. W. Allen & K. C. Watts, 2000)	7
Tabla 2.1. Ácidos grasos detectados por cromatografía de gases en el aceite residual (Mero, 2022)	16
Tabla 2.2. Propiedades físicas de los reactivos (Cengel & Boles, 2012). Adaptado de Risco & Alcívar (2022)	16
Tabla 3.1. Comparación de los resultados usando el Principio de Bernoulli	29
Tabla 3.2. Conversión de triglicéridos reportado por el modelo cinético de Narváez et al. (2015) aplicado al reactor tubular	31
Tabla 3.3. Dimensiones del reactor tubular propuesto	32
Tabla 3.4. Rendimientos obtenidos en el reactor batch y el reactor tubular a partir de aceite virgen y aceite refinado a las distintas RM	34
Tabla 3.5. Propiedades fisicoquímicas de la materia prima (Rincón & Martínez, 2009)	39
Tabla 3.6. Resultados de la caracterización del biodiesel producido en el reactor tubular	40
Tabla 3.7. Detalle de los costos de producción e ingresos generados por el reactor tubular a distintas RM por año	43
Tabla 3.8. Resultados del análisis económico	43
Tabla 3.9. Condiciones de operación de la solución óptima	45
Tabla A.1. Parámetros cinéticos para la metanólisis del aceite de palma (Narváez et al., 2015)	54

Tabla B.1. Datos iniciales para la determinación del caudal del metanol usando el Principio de Bernoulli.....	55
Tabla C.1. Propiedades del agua a la temperatura de película en el cálculo del coeficiente de transferencia de calor	60
Tabla D.1. Concentración en ppm de los ésteres metílicos del biodiesel producido en el reactor batch y en el reactor tubular a partir de aceite virgen.....	62
Tabla D.2. Concentración en ppm de los ésteres metílicos del biodiesel producido en el reactor batch y en el reactor tubular a partir de aceite residual	62
Tabla E.1. Inversión inicial debido a los costos de los equipos usados en la construcción del reactor a microescala.....	63
Tabla E.2. Costos por consumo de materia prima en 1 año de producción en un reactor tubular	63
Tabla E.3. Detalle del costo anual por uso de servicios básicos en reactor tubular y reactor batch.....	64
Tabla E.4. Detalle del Ingreso neto anual por la venta de biodiesel y glicerina cruda...	64
Tabla E.5. Resultados de flujo de caja para RM 1:4 en reactor tubular	65
Tabla E.6. Resultados de flujo de caja para RM 1:6 en reactor tubular	65
Tabla E.7. Resultados de flujo de caja para RM 1:12 en reactor tubular	66
Tabla F.1. Resultados del Análisis de varianza.....	67
Tabla F.2. Resultados del valor p de las pruebas de normalidad.....	67

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Descripción del problema

El desarrollo de tecnologías alternativas en el sector energético se ha vuelto imprescindible en estos tiempos, puesto que la aceleración del cambio climático es alarmante. Esto es debido a que el uso de combustibles fósiles constituye la principal fuente de emisión de gases de efecto invernadero a nivel global. De acuerdo con los escenarios previstos por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), se estima que para el 2100 la concentración de CO₂ puede llegar a alcanzar los 1000 ppm, resultando en un aumento de temperatura global de 4.8°C (Jarraud & Steiner, 2012). Por otro lado, se espera que para ese año la población mundial sobrepase los 11 billones de habitantes según las proyecciones de las Naciones Unidas, lo que demanda mayores suministros energéticos para mejorar su calidad de vida (Gaigbe-Togbe et al., 2022).

El biocombustible, como fuente de energía renovable, responde a la necesidad de suplir esta demanda energética de manera eco-amigable; ya que, se puede producir a partir de material biodegradable sin la generación de desechos tóxicos y su combustión no libera gases contaminantes (Rodionova et al., 2017). A modo de ejemplo, la materia prima para la síntesis de biodiesel, proviene de aceite comestible de cultivos agrícolas, grasas animales o aceite residual de cocina. Además, es un excelente sustituto del diésel derivado del petróleo crudo dadas sus características similares en viscosidad, densidad de energía y longitud de cadena, por lo que los motores de combustión interna requieren modificaciones leves (Naik et al., 2010).

La reacción que permitirá la obtención de este combustible es el mecanismo de transesterificación de aceites vegetales y grasas animales en presencia de un alcohol mediante el uso de un catalizador. El procesamiento por lotes es el sistema convencional más antiguo y popular en la síntesis de biodiesel; puesto que, surgió de la optimización de parámetros de producción a escala de laboratorio (Bashir et al., 2022). Su característica principal es la intermitencia del proceso, en vista de que no existe un flujo continuo de los materiales dentro y fuera del reactor durante la producción. De hecho,

una cantidad conocida de aceite ingresa al reactor y sale al finalizar la reacción. Inmediatamente, el producto final requiere de procesos de separación, purificación y caracterización.

A pesar de la simplicidad de la operación en este tipo de reactores, los principales inconvenientes del proceso incluyen un mayor tiempo de residencia, altos costos operativos, mayor consumo de energía, mayor consumo de reactivos, mezclado no uniforme y grandes requerimientos de espacio (Awogbemi & Kallon, 2022). Estas desventajas generan un rechazo en el sector productivo ante la propuesta de implementar energías limpias y estimulan el uso de fuentes convencionales.

A manera de incentivar la producción de biodiesel, se pretende usar aceite residual en el desarrollo de este proyecto como fuente sostenible y rentable. Además, se busca intensificar la producción de biodiesel a partir del diseño e implementación de un reactor de procesamiento continuo.

1.2. Justificación del problema

En los últimos años, el sector industrial ha girado su curso hacia el crecimiento sostenible para garantizar el desarrollo económico y social sin dañar el medio ambiente. A causa de lo antes mencionado, el sector energético ha sido principal objeto de estudio desde hace mucho tiempo hasta la actualidad en búsqueda de nuevas fuentes de energía que sean mucho más amigables con el entorno. Por ello, existe una necesidad de sustituir los combustibles convencionales que producen una alta cantidad de gases de efecto invernadero por biocombustibles. Estos últimos comenzaron a producirse en países desarrollados utilizando cultivos y alimentos, tales como el maíz. Sin embargo, esta opción no resultó ser viable económicamente y se considera un desperdicio de alimentos. Teniendo en cuenta lo precedente, se vuelve imprescindible intensificar los procesos de esta alternativa siguiendo los principios de la economía circular.

Una manera de hacerlo consiste en utilizar aceite residual en una reacción de transesterificación para producir biodiesel, la cual será objeto de estudio en este proyecto. Los métodos convencionales para aquello implican el uso de un reactor batch o por lotes, el cual requiere de mucho tiempo y mano de obra; puesto que, hay que cargar el aceite, vaciar el equipo cuando finalice la reacción y hacer la respectiva limpieza y acondicionamiento para un nuevo lote. Los rendimientos no son tan altos y el

aprovechamiento del aceite es bajo; ya que, se necesitan grandes cantidades de alcohol para producir un volumen reducido de biodiesel.

Con todo lo antes dicho, el uso de tecnologías de procesamiento continuo es ahora un reto que promete solventar las limitaciones del reactor por lotes e intensificar la producción de biodiesel. La incorporación de un reactor tubular permitiría alcanzar una alta conversión de los triglicéridos en menos tiempo que el batch convencional, además de reducir los requisitos de demanda energética. El impacto que tendría este proyecto radica en que puede ser replicado por muchas empresas en el manejo y gestión de sus aceites residuales, así como también, dotar de soluciones autosustentables para la generación de energía, emisión de calor y como lubricante para la puesta en marcha y funcionamiento de sus propios procesos industriales.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Intensificar el proceso de producción de biodiesel procedente de un aceite residual mediante el diseño y construcción de un reactor tubular a microescala para la implementación de un sistema más eficiente y eco-amigable.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Estimar las dimensiones del reactor tubular mediante el estudio del modelo cinético de la reacción de transesterificación de triglicéridos.
- Validar el reactor tubular construido mediante la puesta en marcha para la evaluación del rendimiento del proceso.
- Evaluar la rentabilidad de la propuesta de diseño mediante factores económicos, cinéticos y mecánicos para la determinación de la solución óptima.

1.4. Marco teórico

1.4.1. Biodiesel

El biodiesel es una alternativa prometedora para reemplazar los combustibles fósiles; puesto que, la materia prima destinada para su producción proviene de fuentes renovables como grasas animales y aceites vegetales. Su baja toxicidad disminuye los niveles de emisión de gases contaminantes durante su combustión, lo que representa una oportunidad alentadora para los organismos ambientales en cuanto al cambio climático (Rodionova et al., 2017). Adicional, el agotamiento del crudo preocupa al sector

transporte y energético; dado que, esto tendría un impacto directo sobre la calidad de vida de la sociedad actual y futura. De aquí, la importancia de intensificar los procesos de producción de biodiesel y reducir los costos de operación asociados.

Entre las principales razones para potenciar su uso, se detallan (Jaichandar & Annamalai, 2011; Ramadhas et al., 2004; McCormick, 2006):

- Motores a diésel actuales no requieren severas modificaciones para admitir biodiesel; ya que, su poder lubricante es mayor que el diésel convencional y el ciclo de operación es el mismo.
- La materia prima biodegradable para su producción no contiene azufre, hidrocarburos aromáticos, metales o residuos de petróleo.
- Reduce los costos de importación de crudo.
- No contribuye al calentamiento global, dado que las emisiones de monóxido, dióxido de carbono y material particulado se ven reducidas.
- Promueve la seguridad energética e independencia económica de los sectores rurales que dependen de la agricultura.
- Es considerado un líquido no inflamable por la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional.

El uso de aceites vegetales como combustible no es un proceso reciente. Su historia se remonta hace más de 100 años cuando Rudolph Diesel diseñó el primer motor de combustión interna a diésel usando aceite de maní. Sin embargo, los bajos costos de los productos petroquímicos en esos tiempos desliaron cualquier intento de producción sostenible (Shay, 1993). Sumado a ello, el aceite vegetal está compuesto de ácidos grasos libres (FFA), fosfolípidos, esteroides, agua, olores y demás impurezas, a lo que se le atribuye alta viscosidad (usualmente entre 28 – 40 mm²/s) y baja volatilidad (Meher et al., 2006). Esto impide su aplicación directa, dado que se pueden presentar los siguientes problemas (Knothe, 2010):

- Formación de coque en los inyectores, lo que afecta la pulverización del combustible hacia la cámara de combustión.
- Depósitos de carbono debido a combustión incompleta
- Pegado del anillo de pistón.
- Espesamiento del aceite por contaminación.
- Problemas de lubricación debido a la polimerización de hidrocarburos insaturados.

Los métodos usados para disminuir la viscosidad de la materia prima del biodiesel incluyen: microemulsión, pirólisis, mezcla de hidrocarburos y transesterificación. Gracias a ello, el biodiesel puede presentar rendimientos y características muy similares a los derivados del petróleo, tales como longitud de cadena, viscosidad y densidad de energía. Los ésteres de aceites vegetales contienen mayor porcentaje de oxígeno (10-11%), lo que acelera su ignición en comparación a los derivados del diésel (Rodionova et al., 2017). No obstante, el contenido de ácidos grasos libres afecta la calidad del biodiesel y dependerá del tipo de materia prima.

1.4.1.1. Materia prima

La materia prima para la producción de biodiesel consiste en productos biodegradables provenientes de la biomasa de plantas y animales. Desde luego, su selección no solo dependerá del rendimiento del biocombustible, sino de la disponibilidad de la materia prima, su capacidad de producción a gran escala y los costos mínimos de producción (Silitonga et al., 2013). Según el origen de su extracción, el biodiesel puede clasificarse en cuatro tipos.

Biodiesel de primera generación: La materia prima de este tipo está asociada a la biomasa que proviene de aceites comestibles como el de palma, girasol, colza y soya (Naqvi & Yan, 2015). Sin embargo, el uso de comida como fuente de energía genera una disputa entre priorizar la disponibilidad de alimentos y la producción de este tipo de combustible. Además, los costos de producción aumentan debido a la creciente demanda de mercado (Naik et al., 2010).

Biodiesel de segunda generación: A fin de explorar una alternativa más eco-amigable que contrarreste las limitaciones del biodiesel de primera generación, se ha destinado el uso de aceite no comestible para la producción de biodiesel de segunda generación. Estos aceites conservan agentes tóxicos en su composición, por lo que responde asertivamente al conflicto inicial (Banković-Ilić et al., 2012). La principal ventaja de esta vegetación es que no necesitan crecer en tierras aptas para cultivos alimenticios, sumado a los bajos costos para su obtención. Sin embargo, la mayoría de estos aceites contienen un alto de contenido de FFA y disminuye la conversión de los triglicéridos (Bhuiya et al., 2014).

Biodiesel de tercera generación: La materia prima está constituida de aceite residual, grasas animales y biomasa de algas. Su principal ventaja es que no tiene ningún

impacto sobre el abastecimiento de comida, no requiere tierras de cultivo y es fácil de conseguir. Por otro lado, la obtención de biodiesel a escala industrial y los altos costos de producción son desventajas de esta materia prima, dado que requieren pretratamiento para su purificación. En el caso del aceite residual, la composición química está sujeta a variaciones según la fuente de origen y el contenido de impurezas afectan la conversión esperada (Devarajan et al., 2022; Bashir et al., 2022).

Biodiesel de cuarta generación: Se basa en la maximización del secuestro y utilización de CO₂ y energía solar mediante la introducción de microorganismos fotosintéticos modificados para la extracción de biocombustible en algas. El campo de la biología sintética sigue siendo objeto de estudio y promete minimizar los costos de producción, así como también, promover el rendimiento de un proceso dado a través de la ingeniería genética (Moravvej et al., 2019).

1.4.1.2. Propiedades fisicoquímicas

El rendimiento del biodiesel dependerá de las propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal. Entre ellas, se considera la capacidad de autoignición de los ésteres metílicos a través del número de cetano, la viscosidad en el proceso de inyección y atomización del combustible, el punto de inflamabilidad como parámetro de seguridad, el contenido de azufre, carbón y cenizas, entre otros (Canakci & Sanli, 2008).

La *Tabla 1.1* detalla las especificaciones del biodiésel según la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM)

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del biodiesel (McCormick, 2006; Balat & Balat, 2008)

Propiedad	Biodiesel
Normativa estándar	ASTM D6751
Composición química	C12-C22 FAME
Poder calorífico inferior, MJ/m ³	32.6×10 ³
Densidad a 15°C, kg/m ³	878
Viscosidad cinemática a 40°C, mm ² /s	1.9-6.0
Agua y sedimentos, %v/v	0.05
Carbono, %p/p	77
Hidrógeno, %p/p	12
Oxígeno, %p/p	11
Azufre, %p/p	0.0-0.0024
Punto de inflamabilidad, °C	100-170
Punto de nube, °C	-3 a 12
Punto de fluidez	-15 a 10
Número de cetano	48-65

El aceite vegetal contiene 3 FFA unidos a una molécula de glicerol mediante enlaces estéricos. La longitud de las cadenas carbonadas y el número de enlaces dobles varía según el tipo de materia prima (C. E. Goering et al., 1982).

La *Tabla 1.2* ilustra la composición másica de ácidos grasos presente en dos aceites vegetales de interés en este proyecto.

Tabla 1.2. Composición de ésteres metílicos en biodiesel de diferente materia prima (C. A. W. Allen & K. C. Watts, 2000)

Composición másica de FFA	Biodiesel de aceite de soya	Biodiesel de aceite de palma
Ácido caprílico	0	0.1
Ácido cáprico	0	0.1
Ácido láurico	0	0.9
Ácido mirístico	0.1	1.3
Ácido palmítico	10.3	43.9
Ácido esteárico	4.7	4.9
Ácido oleico	22.5	39.0
Ácido linoleico	54.1	9.5
Ácido linolénico	8.3	0.3
Ácido erúxico	0	0

1.4.2. Síntesis de biodiesel

El enfoque de este proyecto se encuentra en la producción de biodiesel de tercera generación a escala de laboratorio, para lo cual se debe realizar una reacción de transesterificación entre el aceite vegetal y un alcohol de bajo peso molecular (puede ser metanol o etanol), razón por la cual a esta reacción también se la conoce como alcoholólisis (Balat & Balat, 2008).

Según diversos estudios, la mejor manera de llevar a cabo una reacción de transesterificación para la producción de biodiesel es con metanol e hidróxido de sodio como catalizador. Esto se debe a las propiedades fisicoquímicas del metanol; ya que, al tener un bajo peso molecular, la reacción puede darse a bajas temperaturas y reaccionar mucho más rápido con los triglicéridos. También, es más económico que el etanol en la mayoría de los países y desde la perspectiva estequiométrica de la reacción, se requiere una menor cantidad de metanol con respecto al etanol (Ortiz & Rodríguez, 2013).

Por otra parte, el catalizador de hidróxido de sodio, junto con el metanol produce metóxido de sodio, esencial para la formación de los ésteres de ácidos grasos de los que se compone el biodiesel. Para esta reacción se pueden utilizar catalizadores ácidos o básicos, pero industrialmente se suele utilizar las bases Hidróxido de sodio e Hidróxido de potasio, debido a su bajo coste. Sin embargo, la literatura plantea la importancia de utilizar hidróxido de sodio por su baja masa molar a causa de que se necesita menos cantidad que otras bases (Narváez Rincón et al., 2004).

1.4.2.1. Mecanismo de transesterificación

La transesterificación es una reacción reversible en la cual se intercambia un grupo alcoxi con cadena R'' de un éster con el grupo alcoxi O-R' de un alcohol. También es conocida como alcoholólisis, ya que existe un rompimiento del grupo alcoxi por parte del alcohol. El mecanismo general de transesterificación se ve en la siguiente figura:

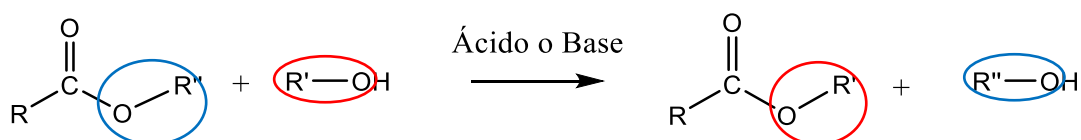


Figura 1.1. Reacción General de transesterificación en donde se observa una sustitución de los grupos alcoxi del éster (encerrados en azul) con la cadena del alcohol (encerrada en rojo).

De manera similar, ocurre la transesterificación de los aceites vegetales con metanol. Estos aceites están compuestos principalmente por triglicéridos, los cuales

reaccionan con alcohol metílico en solución con hidróxido de sodio, para formar los ésteres de ácidos grasos que corresponden al biodiesel y glicerol. La reacción para la síntesis de biodiesel se muestra a continuación:

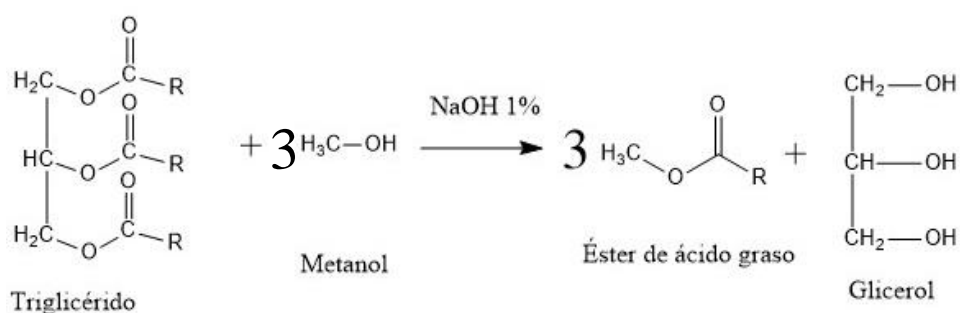


Figura 1.2. Reacción de Transesterificación para la producción de Biodiesel. Adaptado de (Montpetit & Tremblay, 2016)

La base de hidróxido de sodio disuelta en metanol produce metóxido de sodio, el cual se disocia produciendo el ion metóxido que actuará como un nucleófilo para el triglicérido, intercambiando los grupos alquilo que se muestran en la *Figura 1.1*.

El proceso comenzaría con la formación del metóxido de sodio, el cual liberará el anión metóxido siendo este un nucleófilo para el triglicérido. El mecanismo continúa con el ataque del nucleófilo al carbono de doble enlace para desplazar estos electrones hacia el oxígeno con enlace pi del éster. Luego, estos electrones serían desplazados hacia el carbono de enlace pi, lo cual expulsa al grupo alcoxi del triglicérido dando lugar a la formación de glicerol.

1.4.2.2. Parámetros operacionales que afectan la reacción

Diversos estudios realizados sobre la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales utilizan procesos por lote a nivel de laboratorio. Los parámetros operacionales que deben controlar son: temperatura, alcohol escogido, tipo de catalizador, concentración del catalizador, relación molar aceite-alcohol, tiempo de reacción y velocidad de agitación.

Uno de los factores que afecta a la constante cinética es la temperatura; puesto que, esto implica que las moléculas tengan una mayor vibración, por lo cual los choques entre ellas serán más rápidos y efectivos aumentando la velocidad de reacción. No obstante, se debe tomar en cuenta que esta temperatura debe ser inferior a la temperatura de ebullición del metanol (aproximadamente 65°C); ya que, al evaporarse,

no se mezcla de manera correcta con el aceite. También se ha reportado que la reacción es posible llevarla a cabo a temperatura ambiente (Balat & Balat, 2008).

Los alcoholes preferidos son aquellos que tienen un bajo peso molecular, debido a que es mucho más fácil separarlos por su polaridad. La recuperación de alcohol por destilación es más sencilla (requiere menos energía) y los lavados con agua son mucho más efectivos. Además, la reacción requiere menor costo energético por el menor punto de ebullición.

El tipo de catalizador puede ser ácido o básico; sin embargo, en la literatura se indica que las bases al solubilizarse en alcohol son mucho mejores y rápidas que los ácidos. Esto se debe a que, con las bases, el mecanismo presenta una adición nucleofílica que se adhiere al carbono de enlace pi. Por otro lado, con los ácidos ocurre una adición electrofílica en el oxígeno, lo cual conlleva más pasos. Asimismo, la concentración del catalizador juega un papel fundamental, dado que una baja concentración no garantiza que el mecanismo sea el adecuado, y una alta concentración podría saponificar el aceite produciendo mayor cantidad de glicerol.

Estequiométricamente, la reacción sigue una relación molar aceite – metanol 1:3; sin embargo, se debe colocar un exceso de alcohol para dar por segura la conversión del aceite. Para ello, muchos autores plantean el uso de relaciones desde 1:4 a 1:12. Algunos autores señalan que la mejor relación para llevar a cabo la reacción es 1:6.

Considerando que en este proyecto se estudiará el proceso continuo, no se debe tomar en cuenta la velocidad de agitación, pero sí la velocidad de flujo de los reactantes a lo largo del reactor. Ante esto surge un nuevo término que reemplazará al tiempo de reacción: el tiempo de residencia. Este tiempo es el que garantizará que, a la velocidad de flujo dada, los reactantes tengan una buena mezcla para que puedan reaccionar. Estas velocidades se determinan con las ecuaciones de diseño del reactor para un tiempo de residencia dado, tomando como referencia el reactor por lotes.

1.4.3. Tecnologías de reactor

A fin de intensificar la producción de biodiesel y resolver las limitantes de los parámetros operacionales, múltiples estudios se han llevado a cabo en diferentes tecnologías de reactor. El interés de los investigadores es la transición del modo de operación intermitente a continuo. Tecnologías como reactores de microcanales, tanques de agitación continua, reactores de flujo oscilatorio y reactores de tubo giratorio

prometen mejorar la transferencia de masa y acelerar la velocidad de reacción (Madhawan et al., 2017).

Para el desarrollo de este proyecto, el estudio se enfocará en el análisis comparativo del método convencional de procesamiento y el reactor tubular a microescala.

1.4.3.1. Procesamiento por lotes

El modo de operación batch o por lotes es la tecnología más popular y convencional para llevar a cabo la síntesis de biodiesel, ya que su origen reside en la producción a escala laboratorio para la optimización de parámetros de operación (Bashir et al., 2022). Estos reactores están integrados por un tanque agitado que recibe inicialmente una determinada concentración de reactivos y catalizadores para posteriormente reaccionar en un tiempo establecido. El volumen mínimo requerido dependerá de la tasa de producción deseada y el tiempo de un ciclo completo (carga de reactivos, calentamiento, reacción, descarga del producto y limpieza) (Tabatabaei et al., 2019).

Por otro lado, el rendimiento de la reacción está asociado a largos tiempos de residencia y al control de la temperatura. Otras limitaciones incluyen alto consumo energético, elevados costos operativos, restricciones en la transferencia de masa y calor y grandes requerimientos de espacio (Zahan & Kano, 2019).

1.4.3.2. Procesamiento continuo

El reactor de flujo continuo a microescala se caracteriza por tener canales con diámetros internos en rangos milimétricos. Por tanto, la transferencia de masa y calor está inversamente relacionada con las dimensiones de esta sección transversal. De manera que, este tipo de tecnologías garantiza una mejor disipación de masa y calor; ya que, existe mayor superficie de contacto con respecto al volumen y se minimizan los puntos calientes (Carlucci, 2022).

A causa de lo anterior, los tiempos de residencia son mucho más cortos que los reactores batch. Tanawannapong et al. (2013) reportó una conversión del 91.7% de ésteres metílicos en 5 segundos usando una relación molar aceite-metanol 1:9 y 1%wt KOH a 65°C. Para la materia se utilizó aceite residual de cocina, y en lo que respecta al microrreactor, se dispusieron de tuberías de 1.2 cm de largo, cuyos diámetros se aproximaban a los 0.508 mm.

Adicional a ello, es posible controlar la temperatura mediante la inmersión del reactor en baño maría, se inhibe la degradación térmica, se precisa la selectividad y aumenta la eficiencia. No obstante, solo admite volúmenes limitados de materia prima y son propensos a factores de incrustación y corrosión (Awogbemi & Kallon, 2022).

1.4.3.3. Modelo cinético y ecuación de diseño

El modelo cinético de Narváez et al. (2007) supone que la reacción de transesterificación de los triglicéridos ocurre en cadena. De manera que, existen productos intermediarios en el proceso. Estas reacciones son reversibles y siguen una ley de velocidad elemental (Risco & Alcívar, 2022).



El modelo desarrollado en la *Figura 1.3* consiste en seis ecuaciones diferenciales sujetas a diferentes constantes de velocidad. Narváez et al. (2015) asocia el efecto de la temperatura y la concentración del catalizador sobre dichas constantes mediante la ecuación de Arrhenius (1.4):

$$k = k^\circ e^{\frac{E}{RT}} \left(\frac{C_{\text{cat}}}{k_{\text{cat}} + C_{\text{cat}}} \right) \quad (1.4)$$

Donde k° es la constante de velocidad estándar, E es la energía de activación, R es la constante ideal de los gases, T es temperatura, C_{cat} es la concentración del catalizador y k_{cat} representa numéricamente el efecto del catalizador. Esta ecuación puede ser aplicada para determinar los parámetros de las reacciones directas e inversas usando los valores de la *Tabla A.1*.

La ecuación de diseño del reactor de microcanales se relaciona con la ecuación de diseño del reactor batch a partir del tiempo de residencia. De forma que, el sistema de ecuaciones diferenciales puede replicarse sobre el reactor que se propone.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC}{d\tau} \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{TG}]}{dt} &= -k_1[\text{TG}] \cdot [\text{M}] + k_{-1}[\text{DG}] \cdot [\text{EM}] \\ \frac{d[\text{DG}]}{dt} &= k_1[\text{TG}] \cdot [\text{M}] - k_{-1}[\text{DG}] \cdot [\text{EM}] - k_2[\text{DG}] \cdot [\text{M}] + k_{-2}[\text{MG}] \cdot [\text{EM}] \\ \frac{d[\text{MG}]}{dt} &= k_2[\text{DG}] \cdot [\text{M}] - k_{-2}[\text{MG}] \cdot [\text{EM}] - k_3[\text{MG}] \cdot [\text{M}] + k_{-3}[\text{G}] \cdot [\text{EM}] \\ \frac{d[\text{EM}]}{dt} &= k_1[\text{TG}] \cdot [\text{M}] - k_{-1}[\text{DG}] \cdot [\text{EM}] + k_2[\text{DG}] \cdot [\text{M}] - k_{-2}[\text{MG}] \cdot [\text{EM}] + k_3[\text{MG}] \cdot [\text{M}] - k_{-3}[\text{G}] \cdot [\text{EM}] \\ \frac{d[\text{G}]}{dt} &= k_3[\text{MG}] \cdot [\text{M}] - k_{-3}[\text{G}] \cdot [\text{EM}] \\ \frac{d[\text{M}]}{dt} &= -\frac{d[\text{EM}]}{dt} \end{aligned}$$

Figura 1.3. Sistema de ecuaciones diferenciales del modelo cinético desarrollado por (Narváez et al., 2007). Adaptado de Risco & Alcívar (2022)

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de este proyecto, se aplicó la metodología descrita en la *Figura 2.1*.

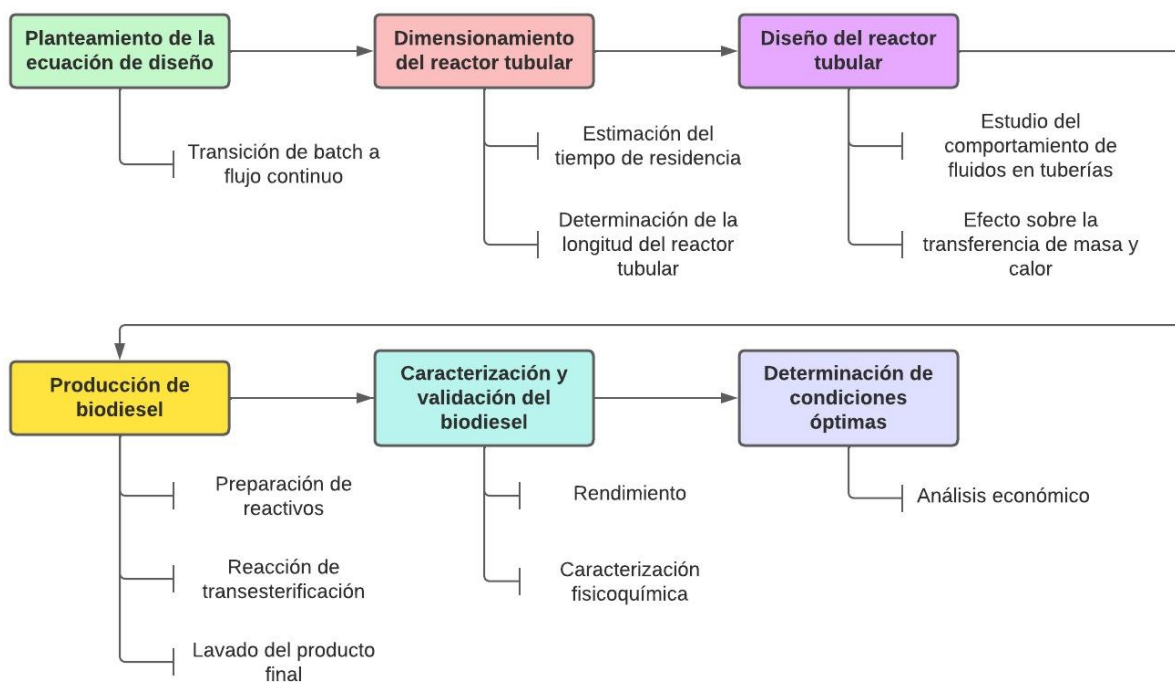


Figura 2.1. Esquema de la metodología aplicada

La muestra de aceite empleada para la producción de biodiesel fue previamente usada en la cocción de alimentos fritos a altas temperaturas (superior a 200°C). Por ende, el producto final corresponde a biodiesel de tercera generación. Dicho aceite residual no requirió de tratamientos previos y se usó como alimentación directa del reactor tubular.

La metodología aplicada en este proyecto está descrita por el modelo experimental de tipo exploratorio, dado que permite determinar la influencia de variables categóricas y cuantitativas sobre la propuesta de diseño. El número de variables sugirió un diseño factorial completo 2^k , el cual relaciona simultáneamente el efecto de los k factores sobre el rendimiento de la reacción y su correlación basado en dos niveles.

Este modelo se ajustó adecuadamente a las limitaciones encontradas en la infraestructura trabajada. Por ejemplo, la falta de reactivos impide realizar múltiples

corridas experimentales. En caso de no existir una interacción cruzada entre las variables seleccionadas, se evitan repeticiones redundantes como resultado de emplear este diseño experimental (Ferré, 2002).

Los k factores seleccionados incluyen dos variables categóricas y una variable cuantitativa. Para esta última se designaron dos niveles: alto y bajo. A continuación, se detallan las variables exploradas en el diseño experimental.

- Tipo de reactor: Batch y Tubular
- Tipo de aceite: Refinado y Residual
- Relación molar aceite – metanol: 1-4 y 1-12

Las partes del reactor tubular la componen dos tanques de capacidad de 250 mL, los cuales se encuentran conectados a tuberías de plástico PVC entre 1 – 1.50 m de largo. Estos, a su vez, se encargarán del transporte de los fluidos hacia una válvula de obturación que conduce hacia la entrada de una tubería de configuración espiral. La longitud de este último fue de interés para la determinación del tiempo de residencia y favorecer la reacción. Para garantizar homogeneidad en la distribución de calor, se sumergió el sistema en baño María. La propuesta también incorpora la aplicación de dos compresores de aire a la entrada de los tanques.

2.1. Planteamiento de la ecuación de diseño

El estudio cinético de la metanólisis de los triglicéridos descrita por Narváez et al., (2015) y validada experimentalmente por Risco & Alcívar (2022) permitió establecer la ecuación de diseño pertinente al sistema de procesamiento continuo. Para ello, se realizó un estudio bibliográfico a fin de efectuar la transición del modelo convencional al modelo propuesto, tal como se indica en la *Ecuación (1.5)* y desarrollada por la *Figura 1.3*.

El entorno empleado para la obtención de los parámetros de diseño y dimensionamiento del reactor tubular fue el lenguaje de programación Python en la interfaz web de Jupyter Notebook. Se usaron las librerías de NumPy, SciPy y Matplotlib para la resolución de las ecuaciones diferenciales del modelo cinético y la visualización gráfica de los resultados.

Mero (2022) determinó la composición de ácidos grasos en el aceite residual mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama siguiendo la metodología AOAC 991.39 (Association of Official Analytical Chemists, 1995). A partir de

ello, se estimó el peso molecular promedio de los triglicéridos presentes en la muestra de aceite usando la *Ecuación (2.1)*.

$$\overline{PM}_{TG} = \sum_{i=1} x_i \cdot PM_i \quad (2.1)$$

Donde:

\overline{PM}_{TG} = Peso molecular promedio de los triglicéridos en la muestra

x_i = Fracción molar del ácido graso i en la muestra

PM_i = Peso molecular del ácido graso i en la muestra

Tabla 2.1. Ácidos grasos detectados por cromatografía de gases en el aceite residual (Mero, 2022)

Ácidos grasos	Masa molar (g/mol)	%p/p
Mirístico (C14:0)	228.37	0.52
Palmitico (C16:0)	256.40	31.31
Palmitoleico (C16:1)	354.48	0.28
Esteárico (C18:0)	284.48	3.33
Oleico (C18:1)	282.47	48.84
Linoleico (C18:2)	280.45	10.73
Linolénico (C18:3)	278.43	0.18

Las propiedades físicas de los reactivos, necesarios para la resolución del modelo cinético de Narváez et al. (2015), están descritos en la *Tabla 2.2*.

Tabla 2.2. Propiedades físicas de los reactivos (Cengel & Boles, 2012). Adaptado de Risco & Alcívar (2022)

Reactivo	Parámetro	Simbología	Valor
Aceite residual de palma	Peso molecular (g/mol)	PM_{TG}	272.99
	Densidad (kg/m ³)	ρ_{Ac}	909.11
	Viscosidad dinámica a 60°C (kg/m s)	μ_{Ac}	2.163×10^{-2}
	Conductividad térmica a 60°C (W/m K)	k_{Ac}	0.1765
Metanol	Peso molecular (g/mol)	PM_{MetOH}	32.042
	Densidad (kg/m ³)	ρ_{MetOH}	792.00
	Viscosidad dinámica a 60°C (kg/m s)	μ_{MetOH}	3.510×10^{-4}
	Conductividad térmica a 60°C (W/m K)	k_{MetOH}	0.1957

2.1.1. Dimensionamiento del reactor tubular

La selección del diámetro de los canales del reactor a microescala se fundamentó en la disponibilidad de los materiales y sus propiedades termodinámicas a la temperatura de reacción del sistema convencional. Por ello, se dispusieron de tuberías plásticas PVC con diámetros internos de 4.55 mm y espesor de 0.60 mm para el transporte de los fluidos reactantes y posterior transesterificación.

Narváez et al. (2015) logró obtener experimentalmente el perfil de concentración de los reactivos y productos por etanolisis del aceite de palma en un reactor por lotes a 70°C con una concentración másica de 1% de NaOH y una relación molar etanol – aceite 6:1. A partir de la gráfica, observó que la tasa de consumo de los reactivos es alta durante los primeros 10 minutos y decrece a medida que se alcanza el equilibrio químico. De manera que, se obtienen las máximas concentraciones de MG y DG a los 5 minutos. Posterior a los 20 minutos, las concentraciones se mantienen constantes.

Para un reactor intermitente como el del caso anterior, el tiempo de reacción es la medida natural de funcionamiento de dicho sistema (Levenspiel, 2004). En tanto que, para un reactor de flujo continuo, se introduce el término tiempo de residencia o espacio – tiempo (τ) para determinar el tiempo empleado por una cierta cantidad de moléculas en fluir a través de una unidad de volumen específica (De Souza & Lorenz, 2014). El tiempo de residencia se puede expresar como:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{TG0} \int_0^{X_{TGf}} \frac{dX_{TG}}{-r_{TG}} = - \int_{C_{TG0}}^{C_{TGf}} \frac{dC_{TG}}{-r_{TG}} \quad (2.2)$$

Donde:

V = Volumen del reactor tubular

v_0 = Flujo volumétrico de alimentación

C_{TG0}, C_{TGf} = Concentración inicial y final de los triglicéridos respectivamente

X_{TG0}, X_{TGF} = Conversión inicial y final de los triglicéridos respectivamente

r_{TG} = Velocidad de reacción de los triglicéridos

Risco & Alcívar (2022) determinaron las condiciones óptimas de operación en un reactor batch obteniendo un rendimiento del 80.29% en la producción de biodiesel con un tiempo de reacción de 30 minutos a 45°C. Tomando en consideración el análisis

experimental de Narváez et al. (2015) y conservando ciertos parámetros operacionales de ambos autores, se estimó el tiempo de residencia para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales en Jupyter Notebook y obtener el perfil de concentración con ayuda de la función *odeint* de la librería *scipy.integrate* de Python.

Adicionalmente, se asumió que las concentraciones varían en dirección axial a lo largo del reactor, puesto que el fluido fluye en una sola dirección. Por otra parte, la velocidad del fluido permanece constante debido a la fuerza de empuje que ejercen las unidades de volumen (Fogler, 2008). En consecuencia, se determinó experimentalmente el flujo volumétrico de alimentación para el cálculo del volumen mediante la *Ecuación (2.2)* y la longitud de las tuberías del reactor tubular mediante la *Ecuación (2.3)*.

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot D_{\text{int}}^2 \cdot L \quad (2.3)$$

Donde:

D_{int} = Diámetro interno de la tubería del reactor tubular

L = Longitud de la tubería del reactor tubular

2.1.2. Diseño del reactor tubular

Conociendo las propiedades físicas del aceite y el metanol en cuanto a la viscosidad dinámica (ver *Tabla 2.2*), se hizo evidente la implementación de un compresor de aire para favorecer la mezcla de los reactivos por turbulencia. Sin este equipo, el ingreso y circulación de los fluidos al reactor tubular se debe únicamente a la fuerza que ejerce la gravedad.

En la práctica, esto no fue viable; ya que, las propiedades hidrodinámicas y el régimen de flujo de los fluidos era diferente. Por tanto, se introdujo la rama de mecánica de fluidos para determinar la energía que se transfiere del fluido hacia la válvula.

2.1.2.1. Estudio del comportamiento del flujo de fluidos en tuberías a microescala

En primera instancia, se determinó el número de Reynolds (Re) de ambos fluidos a la temperatura de 60°C. Esto debido a que las propiedades termodinámicas e hidrodinámicas del reactivo limitante varían significativamente e influyen sobre el comportamiento observado en el sistema propuesto. Para ello, se tomaron medidas

experimentales por triplicado del flujo volumétrico de alimentación de ambos reactivos considerando la potencia de trabajo que ejercen los compresores.

$$\text{Re} = \frac{v \cdot D_{\text{int}} \cdot \rho}{\mu} \quad (2.4)$$

Posteriormente, se determinó la pérdida de carga (h_f) mediante la ecuación de Darcy-Weisbach (2.5), a fin de estimar la caída de presión debido a la fricción de las partículas del fluido contra las paredes del ducto. En esta ecuación, se introduce el parámetro adimensional f (coeficiente de fricción de Darcy), el cual depende de Re (White, 2011). Para flujos laminares, se aplicó la Ecuación (2.6).

$$h_f = f \frac{L}{D_{\text{int}}} \frac{v^2}{2g} \quad (2.5)$$

$$f = \frac{64}{\text{Re}} \quad (2.6)$$

La posición de los contenedores que recepan los reactivos fue también un punto clave en la determinación de la velocidad del fluido; ya que, la altura de los cuerpos volumétricos con respecto a la posición del reactor tubular y la presencia de vacío dificultaba el ingreso y salida del producto final. Por ello, se aprovechó la energía potencial de los cuerpos en reposo a grandes alturas para aumentar la velocidad de caída.

Finalmente, se usó la ecuación de Bernoulli para determinar la presión de salida de la válvula de 3 pasos con la finalidad de permitir el desplazamiento de ambos fluidos hacia el ingreso del microrreactor. Se procuró evidenciar la aparición de las dos fases a medida que transcurre por la tubería. Los índices 1 y 2 hacen referencia a la posición desde la base del tanque hacia la válvula.

$$\frac{P_1}{\rho g} + \frac{1}{2g} v_1^2 + z_1 = \frac{P_2}{\rho g} + \frac{1}{2g} v_2^2 + z_2 + h_f \quad (2.7)$$

2.1.2.2. Transferencia de calor en tuberías a microescala

El sistema a baño María consistió en un cristizador de vidrio borosilicato, al cual se le agregó agua y fue calentado por una plancha calefactora. Para ello, fue de interés determinar la temperatura del agua a la que se garantiza que el fluido interno se

encuentre a 60°C. Se consideró que los mecanismos predominantes para la transferencia de calor son la conducción en dirección únicamente radial a través de una capa cilíndrica y la convección natural del agua. Además, se asumió que las temperaturas superficiales internas y externas son directamente las temperaturas de los fluidos respectivos. Se tomó en consideración que la conductividad térmica del material plástico es $k_{PVC} = 0.17 \frac{W}{m K}$ (Ettah et al., 2016).

Se empleó la ecuación de la ley de Fourier (2.8) con los datos provistos de la *Tabla 2.2* aplicando la ley de conservación de la energía. Por lo que fue necesario usar correlaciones de convección natural (ver *APÉNDICE C*) para hallar el coeficiente de transferencia de calor por convección del agua. No obstante, puesto que el sistema es dinámico, se hicieron pruebas experimentales para verificar lo obtenido teóricamente y determinar numéricamente la fuerza impulsora ΔT entre los fluidos.

$$\dot{Q} = \frac{2\pi L \cdot k_{PVC} \cdot (T_1 - T_2)}{\ln(D_{ext}/D_{int})} \quad (2.8)$$

2.2. Producción de biodiesel

2.2.1. Preparación de la solución catalítica

La solución catalítica utilizada para este proyecto fue metóxido de potasio (proveniente de la reacción previa entre el metanol y el hidróxido de potasio). Para la preparación de esta solución se utilizó 1% en peso de KOH respecto al aceite a fin asegurar que la reacción se limite al reactivo en menor proporción molar. Una vez pesado el hidróxido, se disolvió en conjunto con el volumen establecido de metanol por la relación molar aceite-metanol escogida. Para este proyecto se utilizaron relaciones 1:4 y 1:12. La disolución del hidróxido en metanol se realizó con agitación constante durante 5 minutos aproximadamente hasta que no quedaran sólidos presentes en la solución.

2.2.2. Reacción de transesterificación

La reacción se llevó a cabo en un prototipo de reactor tubular a pequeña escala, utilizando los criterios de diseño planteados en la *sección 2.1.1*. Se utilizó un sistema entrada-reactor-salida, en el cual se debe cargar previamente los reactivos y ser empujados por un sistema de bombeo para permitir la mezcla dentro del reactor hasta la salida del producto deseado. El sistema se puede visualizar en el siguiente gráfico:

C-101	C-102	TK-101	TK-102	E-101	R-101	EV-101	V-101	V-102	D-101
Compresor	Compresor	Tanque de almacenamiento	Tanque de almacenamiento	Intercambiador de calor	Reactor tubular	Evaporador rotativo	Separador L-L	Separador L-L	Secador

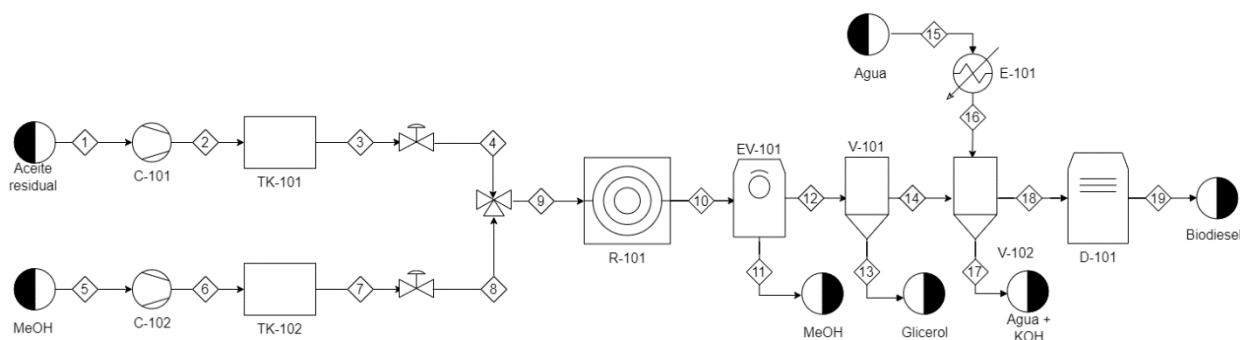


Figura 2.2. Diagrama de flujo de procesos para la producción de biodiesel en el reactor tubular

En el tanque TK-101, se depositó el aceite residual, que corresponde al reactivo limitante (por su contenido de ácidos grasos). El tanque TK-102 contuvo la solución catalítica metóxido de potasio, que fue el reactivo en exceso y permitió la transesterificación. Los compresores C-101 y C-102 fueron utilizados en el sistema de bombeo y corresponden a una bomba de presión y una bomba de pecera respectivamente.

Las tuberías por las cuales circularon los reactivos antes de llegar al reactor fueron mangueras de suero con sus propios reguladores de flujo roller, los cuales actuaron como válvulas de control. Para el punto de mezcla, se utilizó una llave de tres pasos en forma de T (la misma utilizada en los sueros clínicos), en el que se dio la mezcla de ambos flujos poco antes de ingresar al reactor tubular.

El reactor tubular consta de una manguera similar a la de los sueros de venoclisis, pero de mayor longitud, la cual fue conectada a la entrada con la llave de tres pasos y a la salida con un balón de destilación. Este último fue usado como contenedor de los productos de reacción. El reactor se ubicó en un cristizador con baño maría para que los flujos estén aproximadamente a 60°C. Para ello, se calculó la temperatura del agua según los criterios de transferencia de calor en apartado 2.1.2.2.

2.2.3. Separación y obtención del biodiesel

La separación de los productos luego de la transesterificación implicó la remoción del metanol en exceso por evaporación, el glicerol como subproducto por decantación y el secado en la estufa para eliminar el exceso de agua debido a los lavados del producto final.

Para remover el metanol remanente, el balón fue llevado a un rotavapor a 40°C y presión de vacío de aproximadamente 200 mbar. Este valor fue disminuido progresivamente debido a una baja presencia de metanol. Se requirió medir la cantidad en volumen de metanol recuperado para estimar lo que reaccionó del reactivo en exceso. Dicho proceso tardó aproximadamente una hora.

Una vez finalizada la remoción del metanol, se colocó el producto en un embudo de decantación, esperando a que las fases de glicerol y biodiesel se separen por gravedad. El glicerol, al tener una mayor densidad, se situó en la fase baja; mientras que, el biodiesel, por tratarse de un compuesto orgánico de menor densidad, se observó en la fase más alta. La mezcla se dejó decantar durante aproximadamente un día. Luego, se separó el glicerol y quedó el biodiesel dentro del embudo para realizar lavados con agua destilada.

El agua destilada para los lavados fue precalentada a 50°C con el fin de mejorar la solubilidad del glicerol remanente. Se colocaron tantos mililitros de agua como los que hubo de biodiesel de manera aproximada en el embudo y se dejaba decantar durante dos minutos. El proceso de lavado con agua se realizó hasta que el pH del agua decantada deje de ser básico. Para ello, se utilizaron cinco gotas de fenolftaleína luego del primer, el quinto y último lavado. Debido a esto, se realizaron al menos cinco lavados para cada muestra de biodiesel obtenida.

Finalmente, se recogió el biodiesel del embudo, se lo colocó en un vaso de precipitación previamente pesado y fue llevado a la estufa durante aproximadamente 2 horas a 105°C. El contenido de agua se fue evaporando, removiendo la opacidad del biodiesel. Luego del tiempo preestablecido, se retiró la muestra de la estufa y se dejó en el desecador hasta que se enfríe.

2.2.4. Rendimiento

El rendimiento corresponde a la relación entre la masa de biodiesel obtenido y la masa de aceite residual utilizado para producirlo. Este parámetro resultó ser el más importante y medible para evaluar la efectividad que tiene el proceso al llevarlo de batch a tubular. Para calcular el rendimiento se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{\text{masa de biodiesel (g)}}{\text{masa de aceite (g)}} \times 100 \quad (2.9)$$

2.3. Caracterización fisicoquímica del aceite y el biodiesel

La caracterización del biodiesel se llevó a cabo de acuerdo con normativas como INEN y ASTM, y se determinaron ciertas propiedades tanto en el Laboratorio de Procesos como en el Laboratorio de Hidrocarburos de la ESPOL. Estas propiedades se describen a continuación:

2.3.1. Punto de nube

El punto de nube es la temperatura a la cual el biodiesel forma cristales cerosos (opacidad) por refrigeración de la muestra. Para la determinación del punto de nube, se utilizó la normativa ASTM D2500. Para ello, se recogió entre 2 a 5 mL de muestra en un tubo de ensayo con termómetro. El sistema fue sumergido en un baño de hielo y se retiraba cada 3 o 4°C que caía la temperatura hasta observar la formación de una capa nublada en las paredes del tubo de ensayo.

2.3.2. Punto de escurrimiento

El punto de escurrimiento se determinó de la misma manera que el punto de nube. Sin embargo, en lugar de priorizar la formación de la nube, se buscó que el biodiesel sea altamente viscoso (que no se escurra a través de las paredes del tubo de ensayo). Generalmente, esta temperatura es menor que la del punto de nube en una diferencia de 1°C hasta 5°C. A la temperatura registrada, se le adicionó 3°C según la norma INEN 1982.

2.3.3. Densidad

Para determinar la densidad del biodiesel, se utilizó la relación entre masa y volumen que ocupa el producto. Con ayuda de una probeta de 10 ml pesada previamente, se colocaron 7 ml de biodiesel y se obtuvo la masa. Luego, la densidad está dada por la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\text{masa del biodiesel (g)}}{\text{volumen de biodiesel (ml)}} \quad (2.10)$$

2.3.4. Acidez

En esta prueba, se determina la cantidad en miligramos de KOH requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de muestra. Se aplicó los procedimientos descritos por la norma INEN 38 para la preparación de reactivos y cálculo de acidez. Se utilizó un aproximado de 5 gramos de muestra y 100 mL de solución 1:1 de éter/etanol

en un matraz de 250 mL. Posteriormente, se tituló la mezcla con KOH 0.1 N e indicador fenolftaleína hasta observar una coloración rosada.

La acidez se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$A = \frac{M \cdot V \cdot N}{10 \cdot m} \quad (2.11)$$

Donde:

- A = Porcentaje en masa de acidez
- M = Masa molar del ácido graso en la muestra
- V = Volumen de la solución de KOH usado en titulación, en mL
- N = Normalidad de la solución titulante
- m = Masa de muestra utilizada, en g

El índice de acidez (i_A) en mg KOH/g se calcula mediante la ecuación:

$$i_A = \frac{(56.1 \cdot V \cdot N)}{m} \quad (2.12)$$

2.3.5. Índice de saponificación

Este índice corresponde a la cantidad en miligramos de KOH requeridos para saponificar 1 gramo de muestra. La metodología aplicada para el análisis está descrita en la norma INEN 40. Para ello, se pesaron 2 gramos de biodiesel y se mezcló con 25 mL de solución etanólica de KOH durante 1 hora a 80°C en un sistema de reflujo. Posterior a la reacción, se tituló la muestra en caliente con 0.5 N de HCl e indicador de fenolftaleína hasta obtener la coloración original del combustible.

La solución etanólica debe usarse solo si se mantiene transparente y límpida. Por lo que se recomienda guardarla en refrigeración y alejada de la luz.

Para calcular el índice de saponificación se utilizó la siguiente ecuación:

$$i_s = \frac{56.1 \cdot (V_1 - V_2) \cdot N}{m} \quad (2.13)$$

Donde:

- V_1 = Volumen de HCl consumido para la titulación de la muestra, en mL

V_2 = Volumen de la titulación del blanco, en mL

i_s = Índice de saponificación, en mg KOH/g

2.3.6. Índice de yodo

El índice de Yodo es un parámetro que sirve para estimar el nivel de insaturaciones presentes en una muestra, generalmente grasas o aceites. Esto se refiere a la cantidad en gramos de Yodo atómico que son absorbidos por 100 gramos de muestra según las insaturaciones.

De acuerdo con la norma INEN 37, se preparó el reactivo de Wijs y una solución 1:1 en volumen de ciclohexano y ácido acético glacial para la reacción de 0.35 gramos de biodiesel por 1 hora en la cámara de extracción sin permitir el paso de la luz. En seguida, se agregó 20 mL de yoduro de potasio al 15% y 150 mL de agua destilada para su titulación con tiosulfato de sodio 0.1 N e indicador de almidón.

El cálculo del índice de Yodo se obtuvo por la siguiente ecuación:

$$i_I = \frac{12.69 \cdot N \cdot (V_1 - V_2)}{m} \quad (2.14)$$

Donde:

V_1 = Volumen consumido por titulación de la prueba de blanco, en mL

V_2 = Volumen consumido por titulación de la muestra, en mL

i_I = Índice de yodo de la muestra, en g I₂/100 g

2.3.7. Poder calorífico

En este análisis se siguieron los procedimientos descritos en la norma ASTM D240. Para ello, se pesó 0.5 gramos de biodiesel en un crisol, el cual se colocó en un quemador con aire comprimido. Posteriormente, se combusionó la muestra en el equipo de marca IKA C200 por 20 minutos. El resultado se obtuvo en MJ/m³.

2.3.8. Punto de combustión

El método indicado por la norma ASTM D92 fue aplicado a las muestras de combustible. Para ello, se vertió 70 mL de biodiesel en una copa abierta de Cleveland, la cual estaba sujeta a calentamiento en un mechero tipo Bunsen. Cada cierto intervalo de tiempo, se hacía pasar una flama de prueba a través de la copa hasta observar que

los vapores se inflamen. El ensayo continuó hasta que los vapores de combustión produjeran una llama por un mínimo de 5 segundos para la determinación de punto de combustión. Durante todo el proceso, se utilizó un termómetro y se registraron los valores observados.

2.3.9. Cenizas

El contenido de cenizas se determinó con la norma INEN 401. El procedimiento consistió en colocar 10 g de muestra en una cápsula de porcelana previamente secada y pesada bajo un mechero Bunsen para ocasionar la combustión completa de la muestra. Posteriormente, se colocó la muestra en una estufa a 775°C para la obtención de cenizas blancas.

El porcentaje en masa de cenizas (C) se calculó con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (2.15)$$

Donde:

- m_1 = Masa de la cápsula vacía, en g
- m_2 = Masa de la cápsula con la muestra, en g
- m_3 = Masa de la cápsula con las cenizas, en g

2.3.10. Viscosidad cinemática

Para la determinación de la viscosidad cinemática, se utilizó un equipo de calentamiento cargado con glicerina a 60°C. En él, se introdujo un tubo capilar de vidrio (viscosímetro Cannon – Fenske No. 150 y 300 para las muestras de combustible y aceite respectivamente) que contiene 15 mL aproximadamente de la muestra para medir la velocidad de desplazamiento del fluido a través del tubo. Se utilizó una bomba de vacío para succionar el líquido hasta el punto de referencia y un cronómetro para medir el tiempo en segundos.

Se usaron los factores de corrección de la norma ASTM D445 y la *Ecuación (2.16)* para determinar la viscosidad cinemática (ν) en mm²/s.

$$\nu = F \cdot t \quad (2.16)$$

2.4. Análisis económico

Se realizó un análisis de los costos fijos y variables para la implementación del reactor a microescala. Se consideró los costos de los materiales y los servicios básicos para su funcionamiento como consumo de agua, metanol, catalizador y energía eléctrica. El análisis se enfocó en las dos relaciones molares aceite – metanol estudiadas a lo largo del proyecto y, posteriormente, se determinaron las condiciones óptimas de operación en este tipo de reactor considerando la rentabilidad de la propuesta y la cinética de la reacción.

Los criterios seleccionados para la determinación de la solución óptima en el reactor propuesto abarcaron, además de los costos, propuestas de mejora observadas durante la experimentación. De esta manera, se prioriza el transporte de los fluidos y se reduce el consumo de reactivos. Para ello, se cotizaron los precios de los reactivos que conforman la solución catalizadora en el sector industrial local. Se obtuvieron valores de 1.15 \$/kg y 2.5 \$/kg de metanol e hidróxido de potasio respectivamente. Se consideró los costos de venta del biodiesel y glicerol como productos finales de la reacción para reconocer la inversión de la propuesta. Estos son 3.56 \$/gal para biodiesel y 0.23 \$/kg para el glicerol (Mero, 2022).

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Especificaciones técnicas del reactor propuesto

3.1.1. Sistema de bombeo

La energía que transfiere un fluido desde un punto a otro a presión atmosférica se ve afectada por factores como su peso específico, la altura del cuerpo volumétrico y la velocidad de desplazamiento. En la práctica, la solución catalizadora fue la de mayor energía cinética por su baja viscosidad. Esto significó mayor velocidad de caída antes de ingresar al punto de mezclado. No obstante, dicho comportamiento del fluido obstruía el paso del aceite hacia la válvula, cuyo caudal fue 22 veces menor que el metanol.

Como parte de la solución inicial, se dispuso únicamente de un compresor conectado al tanque TK-101 para aumentar el flujo volumétrico del aceite. En tanto que, el tanque TK-102 aprovechó exclusivamente la presión ejercida por el fluido interno. El resultado no fue satisfactorio tras observar el ingreso del aceite hacia el conducto del metanol. Por lo que, fue necesario introducir una fuerza externa que equilibre la energía entregada por ambos fluidos.

La incorporación de bombas y compresores al sistema de microescala no solo favoreció el transporte de los reactivos, también garantizó efectividad en la transferencia de masa por turbulencia entre las fases. La presión entregada por los equipos, sumado a la presión propia de los fluidos, aumentó el caudal de salida de los reactivos. Sin embargo, dicho aumento fue significativo, lo cual condujo al problema inicial. De manera que, se integró el principio de Bernoulli para la obtención del caudal de salida de la solución catalizadora.

Se conservó la energía de flujo debido a las bombas y a partir de ello, se determinó el número de Reynolds. Para ambos fluidos, el comportamiento fue laminar; por ende, las pérdidas de carga fueron mínimas. Posterior a ello, se sustituyeron los datos en la ecuación de Bernoulli y se igualaron las energías en los puntos de interés. Para el caso del metanol, se incluyó una válvula de control, la cual se encontraba parcialmente abierta, permitiendo el paso del fluido en $\frac{1}{4}$ del diámetro interno de la tubería. Los resultados tras aplicar el principio de Bernoulli se detallan en la *Tabla 3.1*. Se incluyen los valores usando

las bombas respectivas sin considerar el uso de válvulas y, luego, haciendo uso de ellas una vez aplicado el principio de Bernoulli.

Los datos usados en la práctica se encuentran tabulados en el *Apéndice B: Tabla B.1*. El desarrollo de la ecuación de Bernoulli y el esquema del sistema de referencia están descritos en el *APÉNDICE B*.

Tabla 3.1. Comparación de los resultados usando el Principio de Bernoulli

Parámetro	Fluido	Simbología	Sin válvula	Con válvula
Caudal (m ³ /s)	Aceite	$V_{0,Ac}$	1.67×10^{-7}	1.67×10^{-7}
	Metanol	$V_{0,MeOH}$	3.57×10^{-6}	1.36×10^{-7}
Velocidad (m/s)	Aceite	V_{Ac}	1.03×10^{-2}	1.03×10^{-2}
	Metanol	V_{MeOH}	22.0×10^{-2}	7.67×10^{-2}

3.1.2. Dimensionamiento del reactor

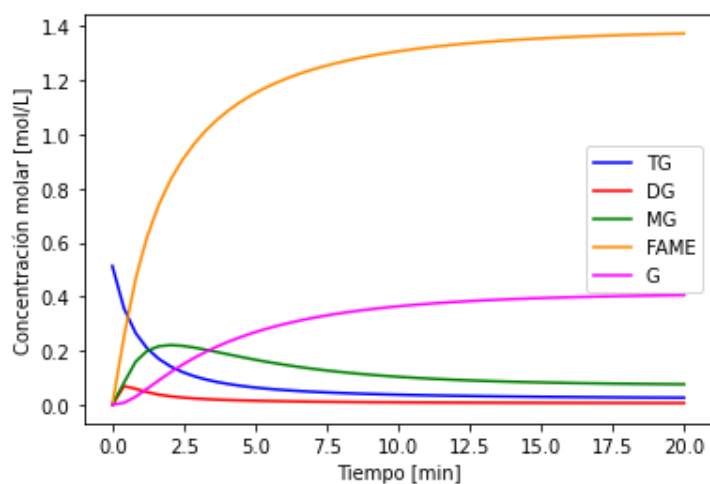
Para la estimación del tiempo de residencia, se analizó el perfil de concentración molar del modelo cinético de Narváez et al. (2015) usando la *Ecuación (1.5)* a fin de efectuar la transición desde un reactor batch hacia un reactor de flujo continuo. Para ello, se conservó la máxima temperatura de operación reportada por Narváez et al. (2007) a 60°C y 1% en peso de KOH en un reactor por lotes. A estas condiciones, la conversión a ésteres metílicos (FAME) alcanza el 100% después de 80 minutos de reacción y logra la mayor productividad entre las C_{cat} analizadas.

La *Figura 3.1* emplea las curvas del modelo cinético de Narváez et al. (2015) adaptado al reactor propuesto. Se consideró las dos relaciones molares trabajadas en el diseño experimental 1:4 (a) y 1:12 (b). En la *Figura 3.1 (a)*, se pudo observar que la concentración de FAME alcanza su máxima conversión a los 5 minutos aproximadamente y luego, permanece constante desde el minuto 20. En tanto que, la concentración de ácidos grasos (TG) decrece considerablemente hasta el minuto 2.5 y alcanza el equilibrio químico permitiendo un rendimiento superior al 80%.

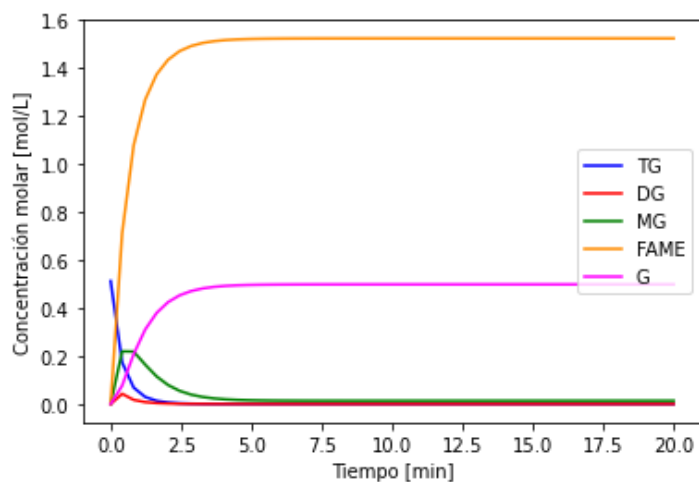
Por el contrario, al trabajar con una RM 1:12 como se ilustra en el literal (b), la velocidad de formación de FAME es mayor y alcanza el equilibrio químico en el minuto 5. En este caso, el remanente de TG es casi nulo, lo que implicaría una conversión próxima al 100%. El glicerol, como producto secundario, crece en paralelo con los FAME a medida que se produce MG. Tanto el MG como el DG, al ser productos intermediarios,

presentan una alta velocidad de reacción durante los primeros minutos y disminuyen a medida que avanza el mecanismo en cadena.

En suma, se puede considerar que para ambas relaciones molares la conversión de los TG es superior al 80% y cercana al valor reportado por Risco & Alcívar (2022) en 30 minutos de operación. Por ende, los primeros 5 minutos de reacción se vuelven imprescindibles para favorecer la producción de FAME en un 80% y lograr el equilibrio químico de reactivos y productos. Por ello, se consideró trabajar con un tiempo de residencia de 10 minutos tomando en cuenta las limitaciones de un sistema real como caída de presión, variaciones en la transferencia de masa y calor, irregularidades en los flujos y variaciones espaciales en la concentración.



(a)



(b)

Figura 3.1. Perfil de concentración molar de la metanolisis del aceite de palma de Narváez et al. (2015) adaptado a un reactor tubular a 60°C y 1% KOH con (a) RM 1:4 y (b) RM 1:12

Al trabajar con un tiempo de residencia 3 veces menor que el reportado por Risco & Alcívar (2022) y aplicando el modelo cinético validado por Narváez et al. (2015) a la propuesta de diseño, la conversión teórica es superior al 90% y significativa. En consecuencia, el tiempo propuesto es aceptable bajo los criterios expuestos anteriormente.

Tabla 3.2. Conversión de triglicéridos reportado por el modelo cinético de Narváez et al. (2015) aplicado al reactor tubular¹

Condiciones de operación		Conversión reportada por el modelo	
		RM 1:4	RM 1:12
Temperatura de reacción (°C)	60		
Tiempo de reacción (min)	10	92.78%	99.98%
KOH (% p/p)	1		

¹Resultados obtenidos por modelo cinético elaborado en *Python*

A partir de ello y con los datos de flujo volumétrico del aceite en la *Tabla 3.1*, se calculó el volumen del reactor propuesto y la longitud de la tubería usando las ecuaciones descritas en la sección 2.1.1. Asimismo, se dispuso una configuración espiral para promover la transferencia de masa dada la baja miscibilidad entre los ácidos grasos del aceite y el metanol tal como se muestra en la *Figura 3.2*.

Por otro lado, el PVC es un termoplástico de estructura amorfa con temperaturas de fusión por encima de los 170°C (Leos, 2011). Su temperatura de transición vítrea se sitúa en los 80°C; de manera que, a la temperatura de operación, el sistema se ablandaría, pero sería térmicamente resistente cumpliendo los criterios descritos en la sección anterior. La selección de este material, como parte de la tubería del reactor, no solo considera las bondades en cuanto a sus propiedades termodinámicas, también cumple con los criterios de dimensionamiento a microescala.

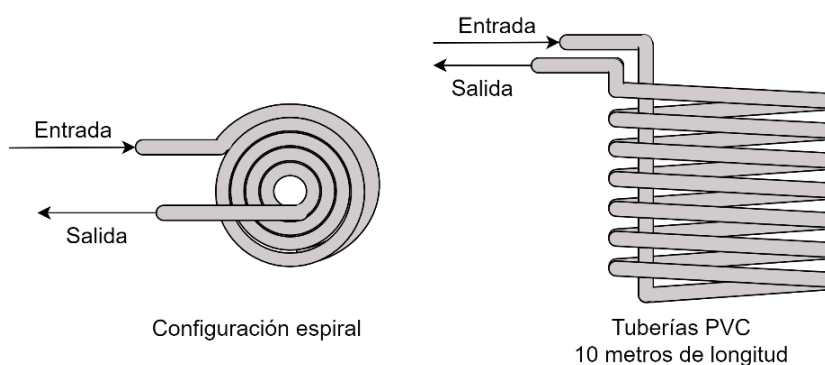


Figura 3.2. Plano de diseño del reactor tubular

A continuación, se especifican las dimensiones de la tubería del reactor en la *Tabla 3.3.*

Tabla 3.3. Dimensiones del reactor tubular propuesto

Descripción	Unidad	Valores reportados
Tiempo de residencia	Minutos	10
Longitud del reactor tubular	m	10
Diámetro interno de la tubería	m	4.55×10^{-2}
Diámetro externo de la tubería	m	5.75×10^{-2}
Volumen del reactor tubular	m ³	1×10^{-4}

Los bajos valores reportados por Ettah et al. (2016) con respecto a la conductividad térmica del PVC sugieren que el material es un excelente aislante térmico. En consecuencia, la velocidad de transferencia de calor es menor en comparación a las tuberías metálicas. No obstante, esto representaría una ventaja en el sistema propuesto; ya que, a menor área de conducción de calor, mayor es la razón de transferencia. Esto es debido a que el espesor de la tubería es lo suficientemente pequeño para permitir la distribución térmica hacia las paredes internas del reactor en poco tiempo.

Los mecanismos de transferencia de calor dominantes fueron la conducción a través de las paredes de la tubería, la convección natural del agua y la radiación emitida por la plancha calefactora. No obstante, puesto que el sistema es dinámico y la razón de calor emitida por la plancha varía en función a la temperatura establecida, se omitió este mecanismo. Teóricamente con las ecuaciones descritas en el apartado 2.1.2.2 y la resolución en el *APÉNDICE C*, se obtiene un $\Delta T = 23^\circ\text{C}$.

En la práctica, la fuerza impulsora estaba regida por un $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ entre el agua en baño maría y el fluido interno. De manera que, para garantizar que la temperatura permanezca constante a 60°C , la temperatura del agua exterior debe estar a 75°C . Este valor es notoriamente semejante al reportado teóricamente, considerando que las limitaciones del entorno y las variaciones en el tiempo fueron omitidas. Adicionalmente, haciendo alusión a su propiedad aislante, el calor puede ser conservado por largos períodos de tiempo como sucedió en la experimentación por cada corrida experimental.

3.2. Resultados del diseño experimental

Una vez establecidos los parámetros operacionales y de construcción para el reactor tubular, se evaluó su funcionamiento corriendo las reacciones de transesterificación usando aceite virgen y residual. Se determinó el diseño experimental bajo el cual se estableció la cantidad de experimentos necesarios para un buen análisis comparativo entre ambos reactores (por lotes y de flujo continuo). Luego, se validaron los rendimientos obtenidos mediante un análisis de la calidad del producto y un estudio cromatográfico para la detección de los FAME presentes en el biodiesel.

Cabe destacar que, para ambos reactores, se mantuvieron las condiciones de operación descritas en la *Tabla 3.2*, a excepción del tiempo de reacción. Precisamente, para el reactor por lotes, la producción de biodiesel se realizó en 60 minutos; en tanto que, para la propuesta de diseño, se conservaron los 10 minutos de residencia estimados por cálculo.

3.2.1. Rendimiento

Para la obtención del rendimiento, se hicieron ensayos cromatográficos a distintas disoluciones de hexano con las muestras de biodiesel, tanto en batch y tubular, y los dos tipos de aceite, a fin facilitar la lectura de los esteres metílicos por el equipo. De ello, se evidenció un mayor contenido de ácidos grasos en el aceite refinado a diferencia del aceite residual. Esto se debe a que, el primero en mención no pasó por un proceso de calentamiento degradativo que haya podido volatilizar estos compuestos. De forma que, el tiempo de contacto será sustancial para promover la obtención de FAME.

A manera de ejemplo, el ácido palmítico (C16:0) corresponde al ácido graso de mayor concentración dado el origen del aceite, tal como se muestra en la *Figura 3.3*. Al tratarse de un compuesto saturado, es menos reactivo que las grasas de doble enlace. En un reactor batch, independientemente del tipo de RM usado, 60 minutos no es

suficiente para lograr una conversión superior del 60% en este componente. De igual manera, se observa el mismo comportamiento en el reactor tubular bajo la RM 1:4, lo que afirma la importancia de maximizar el tiempo de reacción. No obstante, incrementar la RM en el reactor a microescala intensifica su rendimiento.

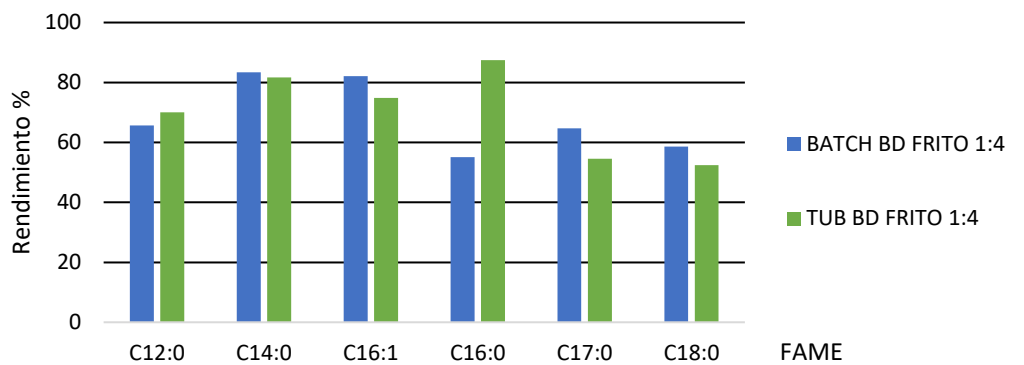
De manera general, el reactor tubular propicia mayor contacto entre moléculas debido a su elevada relación área – volumen, lo que se traduce a un mayor rendimiento si la RM es óptima. En tanto que, el reactor por lotes puede ser idóneo cuando se trabaje con RM bajas a altas concentraciones de TG; ya que, debe priorizarse el tiempo de reacción. El rendimiento global de la reacción en batch se sitúa entre 60.37% y 52.46% para las RM 1:4 y 1:12 respectivamente. El reactor tubular logra rendimientos entre el 55.16% y 70.26% para las RM 1:4 y 1:12 respectivamente.

Por otro lado, el biodiesel proveniente de aceite residual presentó resultados satisfactorios debido a un menor contenido de TG. Sin embargo, su concentración de ácidos grasos dependerá de las condiciones de temperatura a la que fue sometido. Por tanto, el rendimiento obtenido podría no ser replicable para diferentes tipos de aceite frito. En la *Tabla 3.4*, la menor conversión se manifiesta en el reactor batch a una RM 1:4; puesto que, el C16:0 resultó ser el compuesto de menor productividad. No obstante, se evidencia una intensificación del proceso al trabajar en un reactor tubular en el mismo tipo de muestra y, bastante próximo a una relación molar más alta.

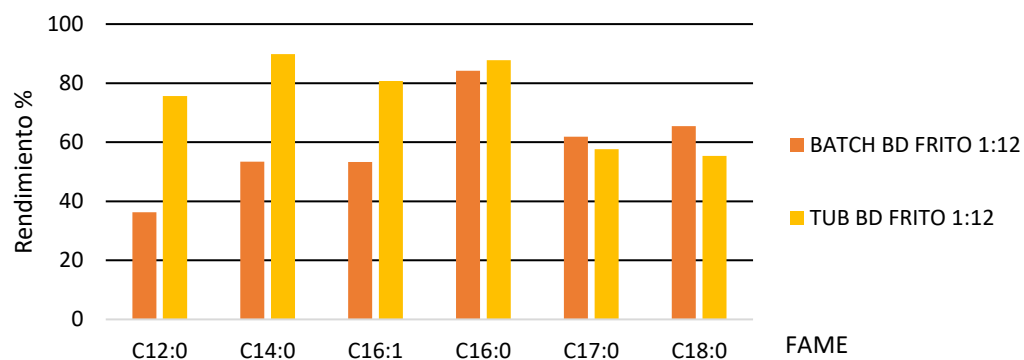
En cualquiera de los dos casos, el reactor tubular sigue siendo una opción ventajosa tomando en cuenta la minimización del tiempo en un 83.33%.

Tabla 3.4. Rendimientos obtenidos en el reactor batch y el reactor tubular a partir de aceite virgen y aceite refinado a las distintas RM

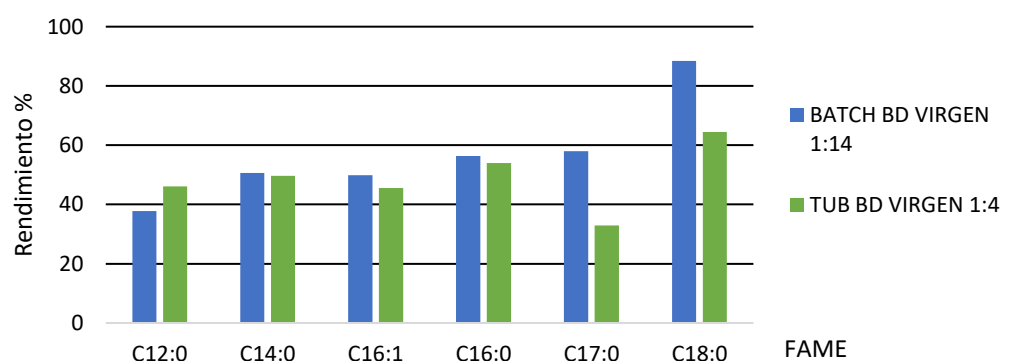
	% Rendimiento Reactor Batch		% Rendimiento Reactor Tubular	
	RM 1:4	RM 1:12	RM 1:4	RM 1:12
Aceite Virgen	60.37	52.46	55.16	70.26
Aceite Residual	55.96	81.42	83.33	84.09



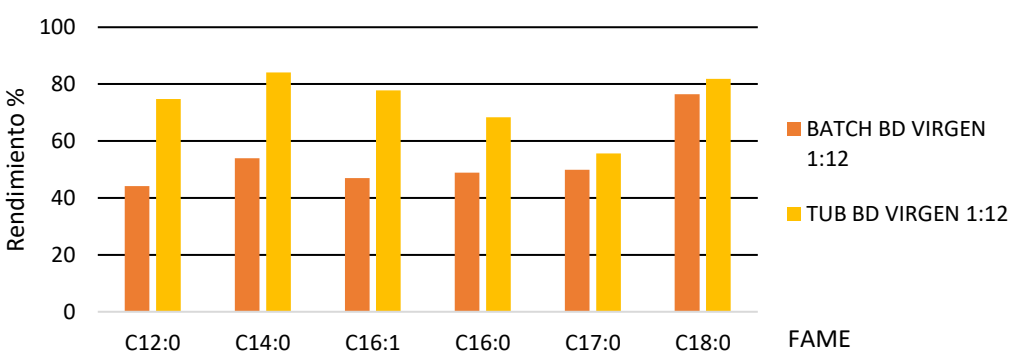
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.3. Conversión de los ácidos grasos en FAME encontrados en el biodiesel proveniente de Aceite Frito (a) RM 1:4 y (b) RM 1:12 y Aceite Virgen (c) RM 1:4 y (d) RM 1:12 producidos en el reactor batch y reactor tubular

Si se comparan los rendimientos teóricos con los obtenidos en la parte experimental, existen desviaciones significativas e importantes de analizar. Por ejemplo, una limitación de obtener el rendimiento por cromatografía de gases es la nula sensibilidad del equipo para detectar bajas concentraciones. Esto quiere decir que, muchos de los ruidos que se generan en los picos cromatográficos pueden corresponder a trazas de algún residuo. De manera que, la totalidad de los ésteres metílicos queda a elección del investigador, a diferencia del modelo desarrollado en *Python*. El detalle de los FAME se encuentra en el *APÉNDICE D*:

Para ambos tipos de aceite, el efecto de trabajar con un reactor tubular a relaciones molares altas y bajas sobre el rendimiento es por poco despreciable o próximo, tal como se reportó teóricamente en el modelo cinético de Narváez et al. (2015). De ahí que, la relación molar óptima debe ser seleccionada en función a factores económicos. En cuanto al aprovechamiento del aceite residual de cocina, se puede garantizar la factibilidad de operar con un reactor tubular en 10 minutos de reacción; ya que, este último resultó con mayor rendimiento y superior a lo obtenido por Risco & Alcívar (2022). Esto implicaría un incremento sustancial en la producción a nivel industrial.

3.2.2. Diseño Factorial Completo 2^k

Se utilizó el entorno de desarrollo integrado *RStudio* para determinar el efecto individual y cruzado de los 3 parámetros escogidos en la experimentación mediante la técnica de análisis de varianza (ANOVA). De ello, se determinó que cada factor influye característicamente en el rendimiento de la reacción. Tal como se mostró en la *Tabla 3.4*, el contenido de ácidos grasos según el tipo de aceite repercute sobre la tasa de formación de ésteres metílicos. Por otro lado, también se observó que a mayor RM, la velocidad de reacción aumenta para ambos tipos de aceite. Además, se verificó una mejora en el rendimiento tras usar el reactor propuesto.

El modelo factorial completo reafirma estadísticamente la influencia de todos los parámetros estudiados. La *Figura 3.4* indica la variabilidad en el rendimiento de los 3 factores de manera individual, siendo considerable el efecto del tipo de aceite sobre el rendimiento de la reacción. En segundo lugar, se posiciona el tipo de reactor insinuando una mejora considerable en la producción de biodiesel tras permitir una mejor conversión del ácido graso presente en mayor concentración másica. Por último, una RM alta o baja

puede ser esencial para permitir un mayor contacto entre moléculas de los reactivos. El detalle del nivel de significancia arrojado por el software se encuentra descrito en el *APÉNDICE F*.

Puesto que el programa entiende únicamente los valores numéricos 1 y -1, se designaron estas variables a cada parámetro. Para el tipo de Aceite, el valor de -1 corresponde al aceite virgen y 1 al aceite frito. Para el tipo de RM, el valor de -1 corresponde a la RM 1:4; mientras que, 1 equivale a RM 1:12. En tanto que, para el tipo de reactor, el valor de -1 representa el reactor batch y 1 al tubular.

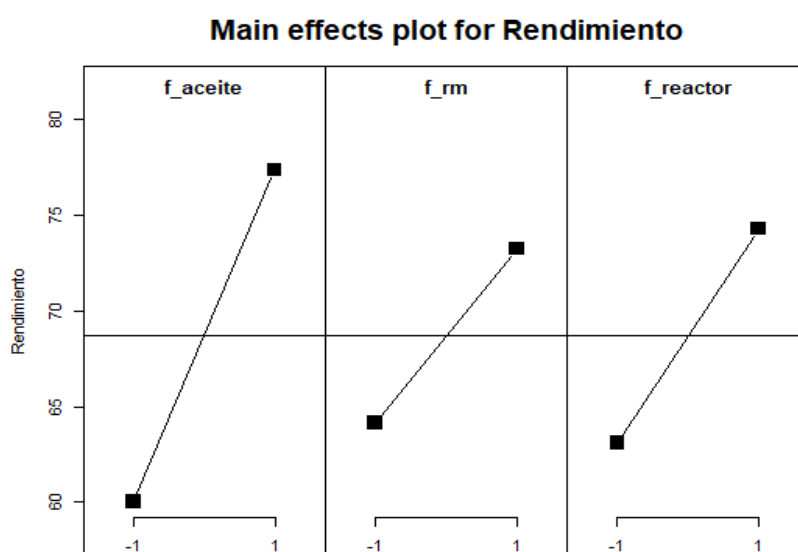


Figura 3.4. Efecto individual de los 3 factores en el diseño experimental factorial completo

Adicionalmente, se estudió las interacciones entre los k factores sobre el rendimiento. En la *Figura 3.5*, se percibe un cruce entre el tipo de aceite y el tipo de relación molar; ya que, a menor concentración de TG, mayor es la velocidad de reacción como en el aceite residual. Por otro lado, también existe interacción cruzada entre el tipo de aceite y el tipo de reactor por la intensificación del proceso. Por último, no existe efecto entre la RM y el tipo de reactor; puesto que, para todos los diseños, no hubo varianza en el rendimiento.

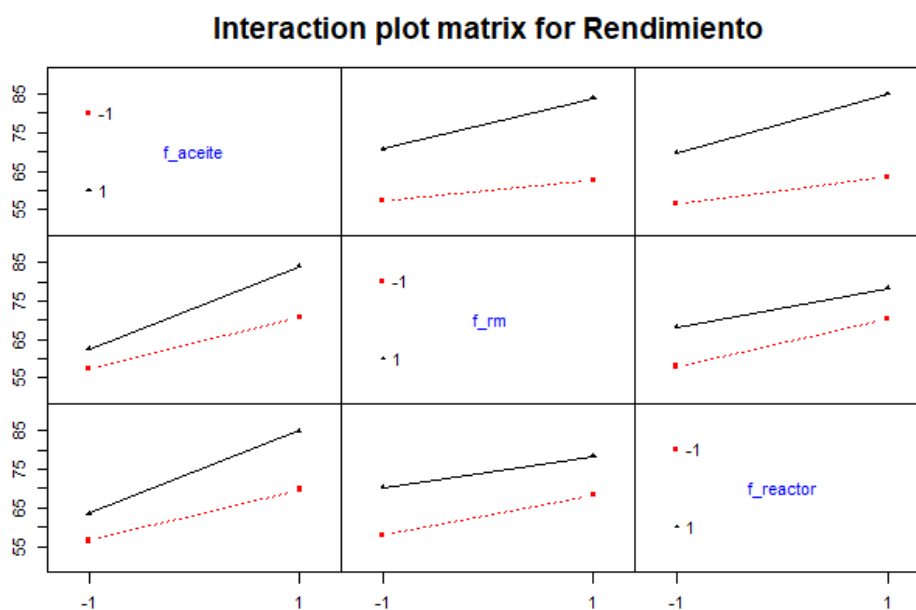


Figura 3.5. Interacción cruzada entre los 3 factores en el diseño experimental factorial completo

Posteriormente, se realizó la prueba de Shapiro-Wilk para determinar si la muestra proviene de una distribución normal. De ello, el nivel de significancia fue menor a 0.05; por tanto, no se cumplió la hipótesis planteada. De manera que, no es posible predecir la cinética de la reacción alterando los factores ya mencionados. Ahora bien, la prueba de ANOVA parte del supuesto que las muestras tienen varianzas iguales. Por ello, se comprobó la hipótesis mediante la prueba de Bartlett, dando fiabilidad al método usado.

Del análisis estadístico, se seleccionaron el aceite residual, las dos RM y el reactor tubular para realizar las caracterizaciones del biodiesel; dado que, en estas variables se obtuvo el mayor rendimiento. Puesto que no existe efecto sobre el tipo de RM, se esperaba mantener resultados equivalentes en las caracterizaciones fisicoquímicas.

3.3. Resultados de la caracterización

Las caracterizaciones fisicoquímicas se realizaron tanto para el aceite residual, como para el biodiesel producido en reactor tubular, cuyas propiedades mencionadas en la sección 2.3 se resumen en las siguientes tablas.

3.3.1. Aceite Residual

Tabla 3.5. Propiedades fisicoquímicas de la materia prima (Rincón & Martínez, 2009)

Propiedad	Unidad	Resultado	Valor especificado	Referencia o Normativa
Punto de nube	°C	6	≤ 10	NTE INEN 1640
Punto de Escurrimiento	°C	2	≤ 15	NTE INEN 3105
Acidez (como ácido oleico)	% masa	0.5820	≤ 0.30	NTE INEN 2421
Índice de Saponificación	mg/g	249.34	180 - 270	NTE INEN 1640
Densidad	g/ml	0.9091	0.891 – 0.914	NTE INEN 1640
Índice de Yodo	cg/g	68.74	≥ 58	NTE INEN 1640
Poder Calorífico	MJ/m ³	44388	≥ 36900	Requisitos ACP Colombia
Viscosidad Cinemática	mm ² /s	23.795	7.5 - 20	NTE INEN 3105
Contenido de Cenizas	% masa	0.0279	-	-

En la *Tabla 3.5* se muestran las propiedades del aceite frito. La columna de *Resultados* refleja los datos obtenidos de las caracterizaciones hechas en el laboratorio. En cambio, la columna de *Valor especificado* indica la restricción bajo una determinada norma, en general la Norma Técnica Ecuatoriana.

La mayoría de los parámetros están dentro de los rangos especificados por la normativa; sin embargo, se puede notar que la acidez y la viscosidad cinemática varían levemente. El máximo permisible para el porcentaje de acidez (en masa de ácido oleico por masa de aceite de palma) es 0.30%; mientras que, el resultado indica que hay 0.5820% de acidez. Esto no es de preocupar; ya que, las normativas son aplicables para aceites de grado comestible (sin quemar).

Para la realización de este proyecto, se decidió utilizar aceite frito; puesto que, los triglicéridos al quemarse se descomponen en ácidos grasos. Tal fue el caso en la determinación de la viscosidad cinemática; dado que, en la práctica, el aceite residual reveló un valor de 23 cP, siendo el máximo permisible de 20 cP. Sin embargo, esto no representa una desviación alarmante con respecto al aceite virgen.

La caracterización del aceite frito sirve como un indicativo de la variabilidad de las propiedades posterior al proceso de transesterificación. Por ejemplo, se sabe que los ácidos libres serán convertidos en ésteres metílicos; por tanto, el porcentaje de acidez

debe disminuir. De modo similar, la densidad y la viscosidad debe disminuir por la reducción de estos ácidos. Esto se ve reflejado en la caracterización del biodiesel en la *Tabla 3.6*.

3.3.2. Biodiesel

Tabla 3.6. Resultados de la caracterización del biodiesel producido en el reactor tubular

Propiedad	Unidad	Resultado		Valor especificado	Referencia o Normativa
		RM 1:4	RM 1:12		
Punto de nube	°C	5	6	-	-
Punto de Escurrimiento	°C	-2	3	-	-
Acidez	% masa	0.1180	0.1484	≤ 0.5	NTE INEN 2482
Índice de Saponificación	mg/g	273.88	258.82	-	-
Densidad	g/ml	0.8622	0.8594	0.860 – 0.900	NTE INEN 2482
Índice de Yodo	cg/g	83.4215	83.8945	≤ 120	NTE INEN 2482
Poder Calorífico	MJ/m3	36 247	37 619	≥ 33 192	ASTM D6751
Viscosidad Cinemática	mm2/s	4.1225	3.4933	3.5 - 5	NTE INEN 2482
Contenido de Cenizas	% masa	0.022	0.023	≤ 0.025	NTE INEN 2482

En la *Tabla 3.6* se resumen los resultados de la caracterización de biodiesel obtenidos con el reactor tubular a 60°C con flujos volumétricos constantes y tiempo de residencia de 10 minutos para ambas relaciones molares estudiadas. También se indican los criterios de la Norma Técnica Ecuatoriana bajo los cuales se define la calidad del producto.

Bajo la normativa INEN, el porcentaje de acidez debe ser inferior a 0.5%. Este criterio es bastante importante para evitar la corrosión en los sistemas de motor donde es usado un combustible. Si se compara los resultados obtenidos para el biodiesel y para el aceite, se observa que el aceite tiene 0.5820% de acidez; mientras que, el biodiesel producido con RM 1:4 y 1:12 tienen 0.1180 y 0.1484% respectivamente. Esta disminución se debe a que los ácidos grasos libres que contenía el aceite frito se convirtieron en ésteres metílicos, que son los principales componentes del biodiesel.

Otros parámetros de calidad preponderantes fueron la densidad y la viscosidad, lo cuales disminuyeron en la caracterización del biodiesel al ser una sustancia más ligera que el aceite. Este último presentó 0.9091 g/ml de densidad y 23.795 cP de viscosidad cinemática; mientras que, las muestras de biodiesel con RM 1:4 presentaron en promedio

0.8622 g/ml de densidad y 4.1225 cP de viscosidad, y las muestras de relación 1:12 tienen 0.8594 g/ml y 3.4933 cP.

El poder calorífico resulta ser la propiedad más importante; ya que, de ello depende que una sustancia pueda ser usada como combustible. Si bien el aceite tiene un poder calorífico más alto que el biodiesel (44 388 MJ/m³), no puede ser usado como tal; ya que, los ácidos grasos podrían corroer y dañar los motores. Además, una elevada viscosidad dañaría los sistemas de inyección de algunos vehículos.

Por otro lado, el biodiesel tiene un poder calorífico más bajo (36 247 MJ/m³ para la relación 1:4 y 37 619 MJ/m³ para la relación 1:12). Esto se debe a que los ésteres metílicos son menos inflamables que los ácidos grasos. Aun así, este parámetro es suficiente y cercano al reportado para el Diesel normal (37670 MJ/m³ aproximadamente) (Torres, Alejandro et al., 2015). En suma, sus demás propiedades garantizan un mejor cuidado de los motores.

La norma ASTM D6751 indica que el poder calorífico inferior para el biodiesel debe ser de 119 550 BTU/gal, que transformado a las unidades que se trabajó en este proyecto corresponde a 33 193 MJ/m³ aproximadamente. Por lo tanto, el poder calorífico del biodiesel producido por el reactor tubular cumple con las especificaciones impuestas con la norma al tener un poder calorífico mayor. Por otro lado, cabe mencionar que muchos de los ensayos y especificaciones para las propiedades descritas por la NTE INEN, son los mismos que están bajo la norma ASTM D6751. Así que los resultados obtenidos son válidos para ambas normativas.

3.4. Análisis económico

Puesto que, para ambas relaciones molares trabajadas se obtuvieron resultados satisfactorios dentro de los límites permisibles de la normativa ecuatoriana, se evaluó la rentabilidad del proyecto bajo el concepto de economía circular. De esta manera, se incluyeron los costos por inversión, consumo de materia prima y servicios básicos, para los cuales opera el sistema propuesto a escala laboratorio. Para ello, se asumió que la producción de biodiesel es un proceso continuo sin periodos de corte por carga de la alimentación y mantenimiento.

Por lo antedicho, se consideró ocupar la capacidad máxima de los tanques de retención (250 mL) y asumir que estos recipientes estarán siempre llenos durante las 8 horas de una jornada laboral. De manera que, por cada 10 minutos de reacción, la

producción de biodiesel estaría situada entre los 95 – 115 g de combustible y la formación de glicerina cruda alcanzaría los 0.02 g. No obstante, la tasa de producción varía según el tipo de relación molar escogida.

En respuesta a esto último, también se tomó como punto crítico el comportamiento de los fluidos en la práctica. Este criterio fue apropiado; ya que, en la experimentación fue notable el remanente de algún reactivo en el tanque de alimentación debido a diferentes alturas volumétricas con caudales similares. En el caso de usar una RM 1:4, se evidenció primero el agotamiento de la solución catalizadora con un 50% de sobrante de aceite en el tanque TK-101. Por el contrario, al emplear una RM 1:12, el residuo correspondió al metanol en exceso. Para ambos casos, se controlaron los flujos volumétricos a fin de permitir el consumo de ambos reactivos en su totalidad.

No obstante, a sabiendas de generar una tecnología sostenible con el ambiente y amigable con el usuario, se consideró evaluar la rentabilidad de la RM 1:6. Bajo esta condición de operación, los fluidos ocuparían volúmenes similares y se conservaría el flujo volumétrico calculado para el metanol. Freedman et al. (1984) sugiere emplear una RM 1:6 para obtener la máxima conversión de FAME; ya que, a valores superiores, el proceso de separación y recuperación del metanol y glicerol es complejo y costoso. Por otro lado, el incremento en la productividad a altas RM no es relevante.

En este proceso, fue sustancial priorizar la recuperación del metanol; dado que, al ser el reactivo en exceso, el costo por consumo de reactivos puede exceder las ganancias. Tal como sugirió Freedman et al. (1984), el volumen recuperado de la solución catalizadora disminuyó para una RM 1:12. De forma que, el costo total anual puede crecer súbitamente para esta condición. Sin embargo, una ventaja competitiva de este sistema radica en el bajo consumo de agua y energía eléctrica; puesto que, a diferencia del reactor batch, el agua puede reutilizarse para mantener el equilibrio térmico.

La *Tabla 3.7* sintetiza los valores anuales ingresados para la elaboración de los flujos cajas por RM. El detalle minucioso de los costos fijos y variables, así como, la producción diaria de biodiesel en gal se encuentra en el *APÉNDICE E*. Cabe destacar que, para la evaluación económica de cada RM, se mantuvieron las condiciones de operación.

Tabla 3.7. Detalle de los costos de producción e ingresos generados por el reactor tubular a distintas RM por año

Descripción	RM		
	1:4	1:6	1:12
Inversión inicial	\$1141.86	\$1141.86	\$1141.86
Ingreso neto anual (biodiesel + glicerina cruda)	\$1281.74	\$1323.57	\$1449.09
Costo neto anual por materia prima (MetOH + KOH)	\$439.30	\$559.90	\$1079.08
Costo neto anual por servicios básicos	\$244.10	\$244.10	\$244.10

Para determinar la solución óptima de operación, se evaluaron los parámetros TIR, VAN y PRI. Además, se consideró la productividad de FAME como criterio de selección a partir del modelo cinético de Narváez et al. (2015) precautelando la minimización de costos de producción y la ventaja competitiva como referente. La *Tabla 3.8* presenta los resultados del análisis económico, para el cual se atribuye un déficit presupuestario a la RM 1:12. Esto es debido a que particularmente el costo neto anual por consumo de reactivos, sumado a los costos fijos, abarca más del 90% de los ingresos generados.

Tabla 3.8. Resultados del análisis económico

Condiciones de operación				Parámetros económicos			
T (°C)	C _{cat} (% p/p)	V _{Ac} (mL)	V _{MetOH} (mL)	RM	Tiempo de retorno	TIR (%)	VAN
60	1	157	83	1:4	1 año y 11 meses	27.86	\$2309.94
60	1	157	124	1:6	2 años y 2 meses	23.01	\$1716.41
60	1	157	250	1:12	9 años y 1 mes	(6.27)	(\$1250.25)

En cuanto a la RM 1:4 y 1:6, se evidencia un alto potencial económico bajo la misma tasa de descuento que el anterior (8%). El periodo de retorno de la inversión es en promedio 2 años, lo que indicaría su período de construcción. Si se considera un proyecto con 12 años de operación, el TIR excede la tasa de descuento aplicada, lo cual indica que la propuesta a escala laboratorio es rentable. La *Figura 3.6* presenta el diagrama de flujo de caja para las distintas RM.

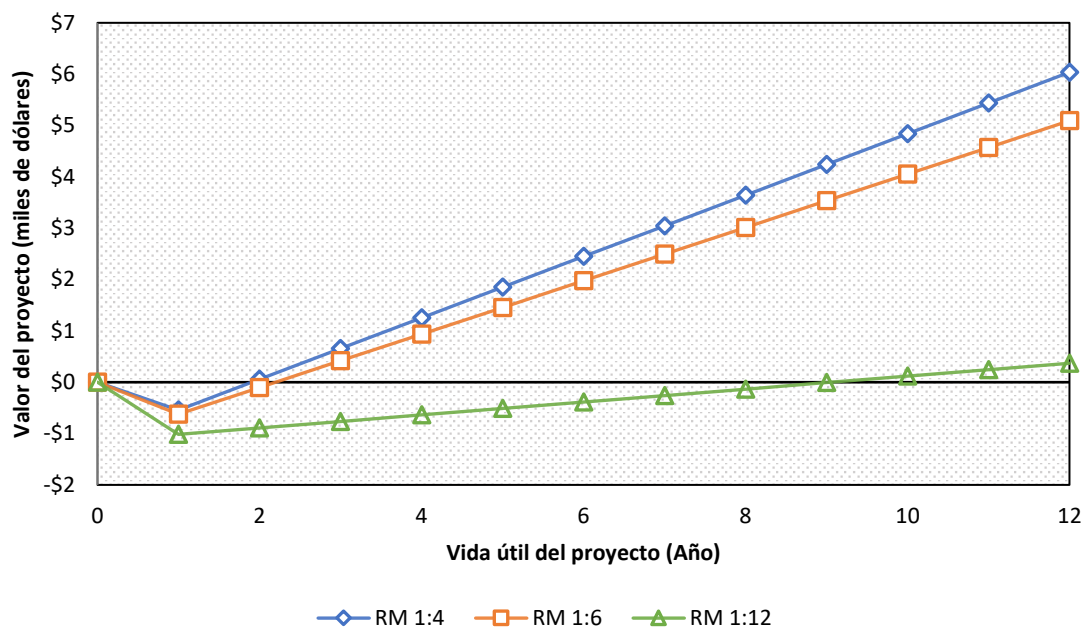


Figura 3.6. Análisis de flujo de caja para las RM consideradas en el estudio económico

En el diagrama de flujo de cajas, se percibe que la diferencia entre el tiempo de retorno de la inversión para las RM 1:4 y 1:6 es minúsculo en contraste con la RM 1:12. No obstante, la producción de biodiesel en el estudio económico se ve limitado por el volumen máximo ocupado por el metanol como condición de operación. De modo que, para maximizar las utilidades y la productividad de la opción más rentable se podría aprovechar la capacidad total de los tanques.

Los resultados obtenidos en el análisis económico para la RM 1:12 señalan la importancia de evaluar la rentabilidad del proyecto; ya que, a pesar de ser la propuesta con mayor conversión de FAME, está asociado a un mayor consumo de materia prima. En tanto que, las opciones alternas son más atractivas y requieren una evaluación exhaustiva en cuanto a la cinética de la reacción. Sin embargo, no se descarta la influencia del flujo volumétrico descrito por el principio de Bernoulli.

La *Figura 3.7* pone de manifiesto la conversión de los TG bajo el modelo cinético de Narváez et al. (2015). La línea vertical punteada representa el rendimiento medio esperado entre los 3 criterios. Así, se determinó la desviación estándar para cada solución resultando en una dispersión de 4.54% para la RM 1:4, 1.88% para la RM 1:6 y 2.66% para la RM 1:12. Por tanto, la opción más rentable es la RM 1:6 como lo sugirió Freedman et al. (1984).

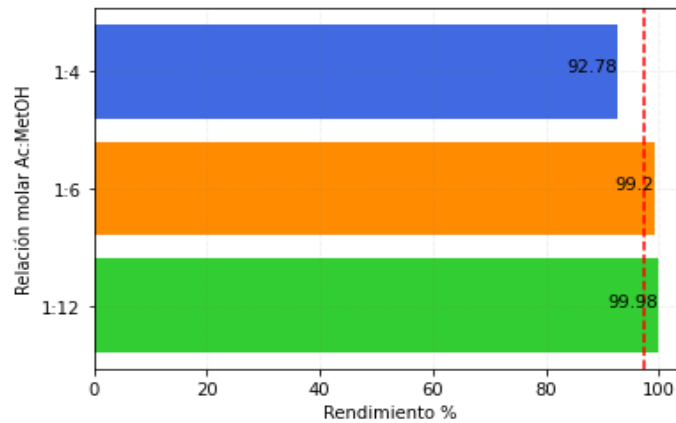


Figura 3.7. Rendimientos de producción de biodiesel a diferentes RM en el reactor tubular

La solución óptima cumple con el principio de Bernoulli; ya que, el usuario conservaría el flujo volumétrico calculado para la solución catalizadora. Además, se aprovecharían los reactivos al máximo sin disponer de excedentes en los tanques de alimentación. Por otro lado, la conversión de los TG supera los límites de la media aritmética, lo que maximiza la productividad del sistema. La RM 1:6 aumenta la rentabilidad del reactor propuesto de acuerdo con los parámetros calculados en el análisis económico ofreciendo una ventaja competitiva frente al sistema convencional.

Tabla 3.9. Condiciones de operación de la solución óptima

Parámetro	Valor
Tiempo de residencia (min)	10
Temperatura de reacción (°C)	60
Concentración de KOH (% p/p)	1
Relación molar (Aceite: Metanol)	1:6

A manera de ejemplo, los costos por servicios básicos en un reactor batch a escala laboratorio se sitúan en \$350.26 e ingresos menores a \$141 bajo las mismas condiciones descritas (ver *APÉNDICE E*). Por ende, la propuesta de reactor tubular sería capaz de reducir los costos en un 30.31% y potenciar los ingresos por venta de biodiesel en un factor multiplicativo de 9 veces. De forma que, el proyecto es viable y atractivo frente al reactor convencional por su continuidad en los procesos y mejora en la gestión de los tiempos de producción.

La selección de la solución óptima resulta ser la más favorable para intensificar la producción de biodiesel como parte del objetivo general del proyecto.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

El proceso de diseño y dimensionamiento del reactor tubular a microescala consistió en determinar la ecuación de diseño para la intensificación de la producción de biodiesel. Se analizó el perfil de concentración molar de reactivos y productos aplicando el modelo cinético de la metanólisis del aceite de palma propuesto por Narváez et al. (2015) mediante el lenguaje de programación *Python*. A partir de ello, se estimó el tiempo de residencia, para el cual la conversión de TG se maximiza y excede el rendimiento reportado por Risco & Alcívar (2022). En 10 minutos de reacción, bajo los flujos volumétricos medidos en la experimentación, se declararon conversiones teóricas del 92.78% para una RM 1:4 y 99.98% para RM 1:12. Esto indicó resultados satisfactorios para dicho tiempo de residencia. Por ello, se estableció que la longitud de la tubería del reactor debe medir 10 m.

Para la construcción del sistema, se usaron tanques de 250 mL de capacidad, cuya función está asociada a la recepción y transporte de la alimentación a través de mangueras clínicas de diámetros milimétricos. El material seleccionado fue el PVC, el cual presenta puntos de fusión fuera del rango de la temperatura de reacción y permite una mayor razón de transferencia de calor. Se integró un sistema de bombeo para favorecer la disolución de los reactivos por turbulencia siguiendo los principios de la ecuación de Bernoulli. De esto último, se determinó que el caudal de la solución catalizadora debe ser $0.136 \text{ cm}^3/\text{s}$. Se determinó la diferencia de temperaturas entre el fluido de calentamiento y el fluido interno para garantizar un proceso isotérmico. Mediante las ecuaciones de conducción y convección de calor, se obtuvo $\Delta T=23^\circ\text{C}$. En la práctica, se obtuvo un $\Delta T=15^\circ\text{C}$ en respuesta a la dinámica del sistema y la radiación emitida por la plancha calefactora.

Se validó el funcionamiento del reactor tubular construido a manera de prototipo a escala de laboratorio haciendo varias corridas para la reacción de transesterificación. Estas corridas se hicieron bajo las mismas condiciones que el reactor por lotes, a 60°C de temperatura, 1% de catalizador respecto al aceite y RM 1:4 y 1:12. El producto final fue evaluado mediante el rendimiento másico, tomando en cuenta la cantidad de ésteres metílicos detectados por el cromatógrafo, tanto en el aceite y el biodiesel. Las RM 1:4

mostraron rendimientos cercanos al 83.33%; mientras que las RM 1:12, presentaron rendimientos del 84.09% aproximadamente, lo cual representa una clara ventaja en cuanto al tiempo de reacción requerido en este tipo de reactor. Además, se pudo identificar que el biodiesel producido en flujo continuo tiene una calidad aceptable según las caracterizaciones realizadas bajo las normativas INEN 2482 y ASTM D6751; ya que cumple con los requisitos impuestos por ambas normas.

Se examinó la rentabilidad del sistema propuesto considerando las relaciones trabajadas en el diseño experimental. Se agregó la RM 1:6 al conjunto solución bajo el criterio descrito por Bernoulli a fin de garantizar el consumo completo de la alimentación en los tanques. Del análisis de flujo de caja, se precisó una ventaja competitiva entre las relaciones molares de menor valor (RM 1:4 y 1:6). Por ello, se evaluó la cinética de la reacción para discriminar las opciones del conjunto solución. De esta manera, se concluyó trabajar con una RM 1:6 a la temperatura de 60°C, durante 10 minutos de reacción, con una concentración de 1% de KOH. Esta solución demostró un alto potencial económico con un tiempo de recuperación de la inversión de 2 años y 2 meses y un TIR de 23.01%. De manera general, la propuesta de diseño es capaz de potenciar los ingresos de producción en un factor de 9 veces frente al reactor convencional, mejora los tiempos de producción y maximiza la productividad.

4.2. Recomendaciones

Se recomienda el uso de un equipo de bombeo de mayor capacidad y de flujo controlable que permita la generación de turbulencia dentro del reactor para favorecer la mezcla entre el aceite y la solución catalítica. En conjunto con esto, se debería aumentar la longitud del reactor tubular; dado que, a mayor flujo volumétrico, menor tiempo de residencia. De esta manera, se seguiría conservando los rendimientos obtenidos en la experimentación.

Además, sería conveniente realizar un análisis fisicoquímico más exhaustivo del producto como índice de cetanos, humedad, glicerina libre y total, y contenido de ésteres, para garantizar la fiabilidad del proceso en cuanto a la calidad del biodiesel. Sería recomendable probar el combustible en un prototipo de vehículo a fin de evaluar la distancia que puede recorrer y la cantidad de biodiesel consumido en litros. Asimismo, sería aconsejable medir la huella de carbono para su comparación con el combustible convencional.

También, sería recomendable el uso de un equipo de baño maría que permita controlar la temperatura del proceso y garantice la distribución uniforme de calor en todo el reactor. Esto último podría disminuir el consumo de energía eléctrica al no tener que disponer de una plancha que requiere mayor potencia y temperatura para contrarrestar los efectos de la conductividad térmica del vidrio y del PVC.

Adicionalmente, se debe mejorar el sistema de contención de materia prima para el arranque del reactor, evitando posibles fugas en las conexiones del sistema. Esto se lograría con recipientes cuya conexión pueda ajustarse a reductores PVC de bajo diámetro de tipo enroscamiento. De igual modo, se podría aumentar la capacidad volumétrica de los tanques para el incremento de la productividad.

Finalmente, se recomienda evaluar distintos arreglos de reactor; ya que, la conversión de los ácidos grasos presentes en mayor proporción podría verse favorecido por un mayor tiempo de contacto. Análogamente, los ácidos grasos en menor concentración precisarían de una mejora en la transferencia de masa. De esta manera, se podrían detectar en el cromatógrafo con facilidad y aumentar los rendimientos reportados.

BIBLIOGRAFÍA

- Association of Official Analytical Chemists. (1995). Fatty Acids in Encapsulated Fish Oils and Fish Oil Methyl and Ethyl Esters. *AOAC Official Method* 991.39.
- Awogbemi, O., & Kallon, D. V. Von. (2022). Application of Tubular Reactor Technologies for the Acceleration of Biodiesel Production. In *Bioengineering* (Vol. 9, Issue 8). <https://doi.org/10.3390/bioengineering9080347>
- Balat, M., & Balat, H. (2008). A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 49(10), 2727–2741. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.016>
- Banković-Ilić, I. B., Stamenković, O. S., & Veljković, V. B. (2012). Biodiesel production from non-edible plant oils. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 16, Issue 6, pp. 3621–3647). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.002>
- Bashir, M. A., Wu, S., Zhu, J., Krosuri, A., Khan, M. U., & Ndeddy Aka, R. J. (2022). Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review. *Fuel Processing Technology*, 227, 107120. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107120>
- Bhuiya, M. M. K., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., Ashwath, N., Azad, A. K., & Hazrat, M. A. (2014). Second generation biodiesel: Potential alternative to-edible oil-derived biodiesel. *Energy Procedia*, 61, 1969–1972. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.054>
- C. A. W. Allen, & K. C. Watts. (2000). COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ATOMIZATION CHARACTERISTICS OF FIFTEEN BIODIESEL FUEL TYPES. *Transactions of the ASAE*, 43(2), 207–211. <https://doi.org/10.13031/2013.2695>
- C. E. Goering, A. W. Schwab, M. J. Daugherty, E. H. Pryde, & A. J. Heakin. (1982). Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils. *Transactions of the ASAE*, 25(6), 1472–1477. <https://doi.org/10.13031/2013.33748>
- Canakci, M., & Sanli, H. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35(5), 431–441. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0337-6>

- Carlucci, C. (2022). An Overview on the Production of Biodiesel Enabled by Continuous Flow Methodologies. *Catalysts*, 12. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/catal12070717>
- Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2012). *Thermodynamics: An Engineering Approach* (8va ed.). McGraw Hill Education.
- Cengel, Y. A., & Ghajar, A. J. (2015). *Heat and Mass Transfer* (5th Ed.). McGraw Hill Education.
- De Souza, L. R., & Lorenz, L. (2014). Residence Time Distribution for Tubular Reactors. *COMSOL Conference in Curitiba*.
- Devarajan, Y., Munuswamy, D. B., Subbiah, G., Vellaiyan, S., Nagappan, B., Varuvel, E. G., & Thangaraja, J. (2022). Inedible oil feedstocks for biodiesel production: A review of production technologies and physicochemical properties. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 30. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100840>
- Ettah, E. B., Egbe, J. G., Takim, S. A., Akpan, U. P., & Oyom, E. B. (2016). Investigation of the Thermal Conductivity of Polyvinyl Chloride (Pvc) Ceiling Material Produced In Epz Calabar, For Application Tropical Climate Zones. *Journal of Polymer and Textile Engineering*, 3(2), 34–38. <https://doi.org/10.9790/019X-03023438>
- Ferré, J. (2002). *Diseño factorial completo*. 648–642.
- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (4th Ed.). Pearson Education.
- Freedman, B., Pryde, E. H., & Mounts, T. L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(10), 1638–1643. <https://doi.org/10.1007/BF02541649>
- Gaigbe-Togbe, V., Bassarsky, L., Gu, D., Spoorenberg, T., & Zeifman, L. (2022). *World Population Prospects 2022*. https://www.un.org/development/desa/pd/sites/www.un.org.development.desa.pd/files/wpp2022_summary_of_results.pdf
- Jaichandar, S., & Annamalai, K. (2011). The Status of Biodiesel as an Alternative Fuel for Diesel Engine – An Overview. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 2, 71–75.

- Jarraud, M., & Steiner, A. (2012). Summary for policymakers. In *Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Vol. 9781107025). <https://doi.org/10.1017/CBO9781139177245.003>
- Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.004>
- Leos, L. (2011). *Estudio del efecto de la modificación superficial de cargas nanométricas sobre las propiedades físico-mecánicas y estabilidad térmica de nanocompuestos de PVC entrecruzados [Tesis de maestría, Centro de Investigaciones en Química Aplicada]*. <https://bit.ly/310oWyf>
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas* (3a Ed.). Limusa Wiley.
- Madhawan, A., Arora, A., Das, J., Kuila, A., & Sharma, V. (2017). Microreactor technology for biodiesel production: a review. In *Biomass Conversion and Biorefinery* (Vol. 8, Issue 2, pp. 485–496). Biomass Conversion and Biorefinery. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0296-0>
- McCormick, R. (2006). *DOE / GO-102006-2358 Third Edition September 2006. September*.
- Meher, L. C., Vidya Sagar, D., & Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>
- Mero, M. (2022). *Estudio cinético de secado de aceite reciclado de una empresa de alimentos para la producción de biodiésel*. ESPOL.
- Montpetit, A., & Tremblay, A. Y. (2016). A Quantitative Method of Analysis for Sterol Glycosides in Biodiesel and FAME Using GC-FID. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93(4), 479–487. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2798-5>
- Moravvej, Z., Makarem, M. A., & Rahimpour, M. R. (2019). The fourth generation of biofuel. In *Second and Third Generation of Feedstocks: The Evolution of Biofuels*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815162-4.00020-3>
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy*

- Reviews*, 14(2), 578–597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- Naqvi, M., & Yan, J. (2015). First-Generation Biofuels. In *Handbook of Clean Energy Systems* (pp. 1–18). <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces207>
- Narváez, P. C., Noriega, M. A., & Cadavid, J. G. (2015). Kinetics of palm oil ethanolysis. *Energy*, 83, 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.02.029>
- Narváez, P. C., Rincón, S. M., & Sánchez, F. J. (2007). Kinetics of palm oil methanolysis. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(10), 971–977. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1120-y>
- Narváez Rincón, P. C., Sánchez Castellanos, F., Alfonso Torres, J., & Ponce De León, L. F. (2004). Influencia De La Temperatura Y El Porcentaje Del Catalizador En La Etanolisis Del Aceite De Palma. *Revista Colombiana de Química*, 33(2), 109–115. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/771>
- Ortiz, Á. V., & Rodríguez, L. M. (2013). Obtención De Biodiesel a Partir De Diferentes Tipos De Grasa Residual De Origen Animal. *Luna Azul*, 36, 10–25. <https://doi.org/10.17151/luaz.2013.36.2>
- Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., & Muraleedharan, C. (2004). Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - A review. *Renewable Energy*, 29(5), 727–742. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2003.09.008>
- Rincón, M., & Martínez, D. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. *Revista Palmas*, 30(2), 11–24. <http://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1432>
- Risco, A., & Alcívar, K. (2022). *Diseño de una propuesta sostenible de producción de biodiesel mediante optimización multiobjetivo de factores económicos, ambiental y rendimiento.*
- Rodionova, M. V., Poudyal, R. S., Tiwari, I., Voloshin, R. A., Zharmukhamedov, S. K., Nam, H. G., Zayadan, B. K., Bruce, B. D., Hou, H. J. M., & Allakhverdiev, S. I. (2017). Biofuel production: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(12), 8450–8461. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.125>
- Shay, E. G. (1993). Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 4(4), 227–242. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(93\)90080-N](https://doi.org/10.1016/0961-9534(93)90080-N)

- Silitonga, A. S., Masjuki, H. H., Mahlia, T. M. I., Ong, H. C., Chong, W. T., & Boosroh, M. H. (2013). Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 22, pp. 346–360). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.055>
- Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Panahi, H. K. S., Mollahosseini, A., Hosseini, M., & Soufiyan, M. M. (2019). Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 74, pp. 239–303). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001>
- Tanawannapong, Y., Kaewchada, A., & Jaree, A. (2013). Biodiesel production from waste cooking oil in a microtube reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.007>
- Torres, Alejandro, Castillo, V. H., Lugo, R., Lugo, H., Cervantes, J., & Aguilar, R. (2015). Poder calorífico inferior de biodiesel de distintas fuentes y su desempeño en el motor. *Memorias Del XXX Congreso Nacional de Termodinámica, September 2015*, 325–333.
https://www.researchgate.net/publication/314150275_PODER_CALORIFICO_INFERIOR_DE_BIODIESEL_DE_DISTINTAS_FUENTES_Y_SU_DESEMPEÑO_EN_EL_MOTOR
- White, F. M. (2011). *Fluid Mechanics* (7th Ed.). McGraw Hill Education.
- Zahan, K. A., & Kano, M. (2019). Technological progress in biodiesel production: An overview on different types of reactors. *Energy Procedia*, 156(September 2018), 452–457. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.086>

APÉNDICES

APÉNDICE A: CONSIDERACIONES PARA EL DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO

Los parámetros de la *Tabla A.1* son valores estándares que deben ajustarse a la temperatura de reacción del sistema y la concentración en peso del catalizador usando la ecuación de Arrhenius (1.4).

Tabla A.1. Parámetros cinéticos para la metanólisis del aceite de palma (Narváez et al., 2015)

Parámetro	Simbología	Valores numéricos
Efecto del catalizador (% p_{cat}/p_{oil})	$k_{1 cat}$	3.98
	$k_{-1 cat}$	0
	$k_{2 cat}$	2.53
	$k_{-2 cat}$	0.05
	$k_{3 cat}$	25.28
	$k_{-3 cat}$	0.35
Constantes cinéticas del modelo ($L/mol * min$)	k_1	2.32
	k_{-1}	0.92
	k_2	7.97
	k_{-2}	0.09
	k_3	6.99
	k_{-3}	0.03
Energía de activación (cal/mol)	E_1	11.03
	E_{-1}	10.81
	E_2	9.6
	E_{-2}	11.05
	E_3	9.35
	E_{-3}	10.48
Constante de los gases ($cal/K * mol$)	R	1.988

APÉNDICE B: RESOLUCIÓN DEL PRINCIPIO DE BERNOULLI

Se tomaron medidas de la posición inicial de los cuerpos volumétricos tomando como punto de referencia la ubicación de la válvula de 3 pasos conservando como positivo el eje de ordenadas hacia arriba y el eje de las abscisas hacia la derecha. La *Figura B.1* ilustra lo observado en la práctica y, las variables usadas en el desarrollo del ejercicio se encuentran tabuladas en la *Tabla B.1*.

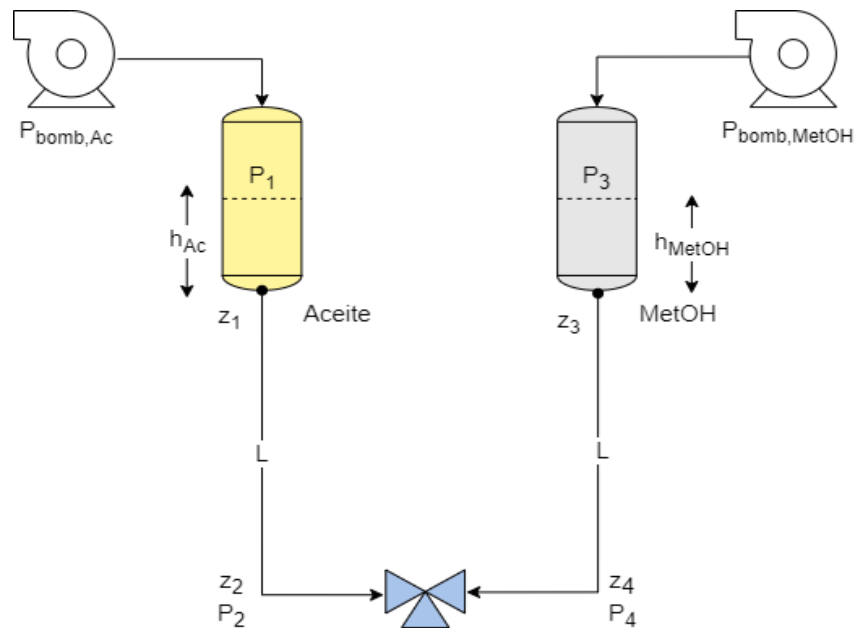


Figura B.1. Esquema del sistema antes del ingreso hacia el reactor tubular

Tabla B.1. Datos iniciales para la determinación del caudal del metanol usando el Principio de Bernoulli

Parámetro	Sistema	Simbología	Valor
Altura del fluido en el tanque (m)	Aceite	h_{Ac}	0.03
	Metanol	h_{MetOH}	0.02
Potencia de la bomba/compresor (W)	Aceite	W_{Ac}	106.529
	Metanol	W_{MetOH}	5
Velocidad de salida del aire en las bombas (m/s)	Aceite	$V_{aire,Ac}$	3.056
	Metanol	$V_{aire,MetOH}$	1.528
Altura del fluido desde el punto de referencia (m)	Aceite	z_1	1.598
	Metanol	z_3	1.580
Longitud de las tuberías (m)	Aceite	L_{Ac}	1.598
	Metanol	L_{MetOH}	1.580
Diámetro interno de las tuberías (m)	Bomba Ac	D_{Ac}	0.01020
	Bomba MetOH	D_{MetOH}	0.00415

Adicionalmente, se realizó una revisión bibliográfica de las especificaciones de las bombas utilizadas para promover el desplazamiento de los fluidos. De ello, se extrajo la potencia de trabajo. Posteriormente, se midió la velocidad de salida del aire con un anemómetro para hallar la presión entregada por las bombas con la *Ecuación (B.1)*. Se asumió un rendimiento del 100%.

$$W = \frac{P_{\text{bomb}} \cdot v_{0,\text{aire}}}{\eta} \quad (\text{B.1})$$

- **Área de sección transversal en tuberías circulares**

$$A = \frac{\pi}{4} D_{\text{int}}^2 \quad (\text{B.2})$$

En el reactor tubular:

$$A_r = \frac{\pi}{4} (0.00455)^2$$

$$A_r = 1.63 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

En la bomba usada para el aceite:

$$A_{\text{Ac}} = \frac{\pi}{4} (0.01020)^2$$

$$A_{\text{Ac}} = 8.17 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

En la bomba usada para el metanol:

$$A_{\text{MetOH}} = \frac{\pi}{4} (0.00415)^2$$

$$A_{\text{MetOH}} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

- **Presión de las bombas**

Para determinar la presión que ejerce la bomba sobre el tanque que contiene el aceite:

$$P_{\text{bomb,Ac}} = \frac{W_{\text{Ac}}}{v_{0,\text{aire,Ac}}} = \frac{W_{\text{Ac}}}{v_{\text{aire,Ac}} \cdot A_{\text{Ac}}}$$

$$P_{\text{bomb,Ac}} = \frac{106.529 \times 10^{-3} \text{ kW}}{\left(3.056 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right) (8.17 \times 10^{-5} \text{ m}^2)} = 426.67 \text{ kPa}$$

Para determinar la presión que ejerce la bomba sobre el tanque que contiene el metanol:

$$P_{\text{bomb, MetOH}} = \frac{W_{\text{MetOH}}}{V_{0, \text{aire, MetOH}}} = \frac{W_{\text{MetOH}}}{V_{\text{aire, MetOH}} \cdot A_{\text{MetOH}}}$$

$$P_{\text{bomb, Ac}} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ kW}}{\left(1.528 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right) (1.35 \times 10^{-5} \text{ m}^2)} = 241.95 \text{ kPa}$$

- **Presión en el punto 1 y 3**

Las propiedades de los fluidos se las tomaron a 60°C de la *Tabla 2.2*.

$$P_1 = P_{\text{bomb, Ac}} + \rho_{\text{TG}} \cdot g \cdot h_{\text{Ac}} \quad (\text{B.3})$$

$$P_3 = P_{\text{bomb, MetOH}} + \rho_{\text{M}} \cdot g \cdot h_{\text{MetOH}} \quad (\text{B.4})$$

Para el sistema Aceite-bomba:

$$P_1 = 426.67 \text{ kPa} + \frac{\left(909.11 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \left(9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right) (0.03 \text{ m})}{1000} = 426.93 \text{ kPa}$$

Para el sistema Aceite-bomba:

$$P_3 = 241.95 \text{ kPa} + \frac{\left(792 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \left(9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right) (0.02 \text{ m})}{1000} = 242.10 \text{ kPa}$$

- **Número de Reynolds**

Se determinó de manera experimental los caudales de los reactivos bajo la presión de la bomba. A partir de ello, se calcularon sus velocidades respectivas. Los valores iniciales (antes de aplicar el principio de Bernoulli) se tomaron de la *Tabla 3.1*.

En función al número de Reynolds, se usará la ecuación de pérdida de carga correspondiente. White (2011) supone los siguientes comportamientos en fluidos:

$0 < Re < 1$	Movimiento laminar, altamente viscoso
$1 < Re < 100$	Laminar, fuerte dependencia de Re
$100 < Re < 10^3$	Laminar, es aplicable la teoría de la capa límite
$10^3 < Re < 10^4$	Flujo en transición
$10^4 < Re < 10^6$	Turbulento, moderada dependencia de Re
$10^6 < Re < \infty$	Turbulento, débil dependencia de Re

Para el aceite:

$$Re_{Ac} = \frac{\left(0.0103 \frac{m}{s}\right) (0.00455 m) \left(909.11 \frac{kg}{m^3}\right)}{0.0216 \frac{kg}{m s}} = 1.96 \text{ (Laminar)}$$

Para el metanol:

$$Re_{MetOH} = \frac{\left(0.2196 \frac{m}{s}\right) (0.00455 m) \left(792 \frac{kg}{m^3}\right)}{3.51 \times 10^{-4} \frac{kg}{m s}} = 2255 \text{ (Laminar)}$$

- **Pérdida de carga**

Dado que, para ambos fluidos el régimen de flujos es laminar, se determinó la pérdida de carga usando el factor de fricción para fluidos laminares.

Para el aceite:

$$h_{f,Ac} = \frac{32 \left(0.0216 \frac{kg}{m s}\right) (1.598 m) \left(0.0103 \frac{m}{s}\right)}{\left(909.11 \frac{kg}{m^3}\right) (0.00455 m)^2 \left(9.81 \frac{m}{s}\right)} = 0.0614 m$$

En el caso del metanol, puesto que se redujo el diámetro de la válvula en un 63%, fue de interés determinar la velocidad del metanol en el punto 2. Se usó un solver de ecuaciones lineales para obtener este valor.

- **Principio de Bernoulli**

Siguiendo el principio de conservación de la energía, el trabajo que ejerce el aceite en el punto 1 se va a transferir al punto 2. De igual manera, se puede aplicar con el punto 3 y 4. De forma que:

$$\frac{P_1}{\rho_{Ac} g} + \frac{1}{2g} V_1^2 + z_1 = \frac{P_4}{\rho_{MetOH} g} + \frac{1}{2g} V_4^2 + z_4 + h_{f, MetOH}$$

Resolviendo la ecuación anterior, la velocidad del metanol en el punto 4 es 0.0767 m/s. Al disminuir este factor, el número de Reynolds decrece y se conserva el comportamiento laminar. Por lo tanto, las correlaciones empleadas satisfacen la resolución.

APÉNDICE C: RESULTADOS DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR

Se conoce la correlación de conducción de calor de Fourier a través de una capa cilíndrica y las propiedades iniciales y deseadas del sistema. A partir de ello, se calcula la razón de transferencia de calor en el reactor tubular.

$$\dot{Q} = \frac{2\pi(10 \text{ m}) \left(0.17 \frac{\text{W}}{\text{m K}}\right) (60 - 25)\text{K}}{\ln\left(\frac{5.75 \text{ mm}}{4.55 \text{ mm}}\right)}$$

$$\dot{Q} = 1597.15 \text{ W}$$

Aplicando la ley de conservación de la energía, el calor que recibe el reactor tubular por conducción es en magnitud similar al calor que entrega el agua por convección natural. Para ello, se debe utilizar las correlaciones adecuadas para determinar el coeficiente de transferencia de calor. Para una placa horizontal con superficie superior caliente como la de la plancha calefactora, se proponen las dos siguientes ecuaciones.

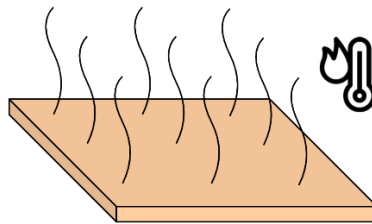


Figura C.1. Placa horizontal de superficie superior caliente de área A_s y perímetro p

$$\text{Nu} = 0.59\text{Ra}_L^{1/4} \quad ; 10^4 \leq \text{Ra}_L < 10^7 \quad (\text{C.1})$$

$$\text{Nu} = 0.10\text{Ra}_L^{1/3} \quad ; 10^7 \leq \text{Ra}_L < 10^{11} \quad (\text{C.2})$$

Es importante considerar que la plancha no provee calor de manera directa, sino a través de la superficie del cristalizador. En cuyo caso, el diámetro es mayor a la longitud del material, por ende, se puede considerar como una placa horizontal. Se asumió que existe una diferencia de temperatura de 10°C entre la superficie y el fluido ubicado lejos de la fuente de calor.

- **Propiedades del agua**

Las propiedades del agua se evaluaron a la temperatura de película $(T_s + T_\infty)/2$. Considerando que, a temperatura ambiente, el agua está a 25°C y tomando en cuenta la asunción anterior, la temperatura de película es 30°C.

Tabla C.1. Propiedades del agua a la temperatura de película en el cálculo del coeficiente de transferencia de calor

Propiedades	Valores
Temperatura de película (°C)	30
Conductividad térmica (W/m K)	0.615
Densidad (kg/m ³)	996
Viscosidad dinámica (kg/m s)	7.98×10 ⁻⁴
Número de Prandtl	5.42
Coefficiente de expansión volumétrica (1/K)	2.94×10 ⁻⁴

- **Longitud característica L_c**

Para la geometría escogida, la longitud característica se define como:

$$L_c = A_s/p \quad (C.3)$$

Esto es:

$$L_c = \frac{D}{4} = \frac{0.150 \text{ m}}{4} = 0.0375 \text{ m}$$

- **Número de Rayleigh Ra_L**

En las ecuaciones propuestas, se introduce el término de Rayleigh, el cual describe la relación entre las fuerzas de flotabilidad y las difusividades térmica y de momento (Cengel & Ghajar, 2015).

$$Ra_L = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L_c^3}{\nu^2} Pr \quad (C.4)$$

Donde:

β = Coeficiente de expansión volumétrica, en 1/K

T_s = Temperatura de la superficie, °C

T_∞ = Temperatura del fluido lejos de la superficie, °C

Pr = Número de Prandtl

ν = Viscosidad cinemática del fluido, m^2/s

Para seleccionar la correlación que se ajusta al proyecto, se tiene:

$$\text{Ra}_L = \frac{\left(9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right) (2.94 \times 10^{-4} \text{K}^{-1})(35 - 25)(0.0375 \text{m})^3 \left(996 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)^2}{\left(7.98 \times 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}\right)^2} \quad (5.42)$$

$$\text{Ra}_L = 1.28 \times 10^7$$

- **Número de Nusselt y coeficiente de transferencia de calor**

Se escoge la correlación (C.2).

$$\text{Nu} = 0.10(1.28 \times 10^7)^{1/4} = 23.42$$

$$\text{Nu} = \frac{h_w}{k_w} L_c \quad (C.5)$$

Se determina el coeficiente de transferencia de calor.

$$h_w = \frac{23.42}{0.0375 \text{m}} \left(0.615 \frac{\text{W}}{\text{m K}}\right) = 384.05 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

- **Temperatura del agua en baño María por ley de conservación de la energía**

El valor obtenido para la razón de transferencia de calor a través de las tuberías del reactor se sustituye en la ecuación de convección de calor. Finalmente, se obtiene la temperatura de agua en baño María.

$$T_w = \frac{\dot{Q}}{h_w A_{\text{conv}}} + T_{Ac}$$

$$T_w = \frac{1597.15 \text{W}}{\left(384.05 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}\right) (\pi \cdot 0.00575 \text{m} \cdot 10 \text{m})} + 60$$

$$T_w = 83.02^\circ\text{C}$$

APÉNDICE D: RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFÍA

Tabla D.1. Concentración en ppm de los ésteres metílicos del biodiesel producido en el reactor batch y en el reactor tubular a partir de aceite virgen

FAME	Aceite Virgen	Reactor Batch				Reactor Tubular			
		BD 1:4 (ppm)	%R	BD 1:12 (ppm)	%R	BD 1:4 (ppm)	%R	BD 1:12 (ppm)	%R
C12:0	1049,14	396,40	37,78	462,91	44,12	483,57	46,09	784,00	74,73
C14:0	2262,10	1144,06	50,57	1220,04	53,93	1123,83	49,68	1903,14	84,13
C16:1	1671,76	833,22	49,84	784,44	46,92	761,65	45,56	1301,35	77,84
C16:0	312838,23	176387,05	56,38	153058,05	48,93	168767,94	53,95	213996,63	68,40
C17:0	789,67	457,57	57,94	393,99	49,89	260,30	32,96	439,53	55,66
C18:0	46767,74	41367,74	88,45	35749,98	76,44	30132,71	64,43	38306,08	81,91

Tabla D.2. Concentración en ppm de los ésteres metílicos del biodiesel producido en el reactor batch y en el reactor tubular a partir de aceite residual

FAME	Aceite Residual	Reactor Batch				Reactor Tubular			
		BD 1:4 (ppm)	%R	BD 1:12 (ppm)	%R	BD 1:4 (ppm)	%R	BD 1:12 (ppm)	%R
C12:0	1225,03	804,06	65,64	444,02	36,25	858,30	70,06	925,98	75,59
C14:0	2459,08	2051,96	83,44	1313,87	53,43	2008,44	81,67	2209,04	89,83
C16:1	1497,00	1229,85	82,15	797,35	53,26	1120,24	74,83	1207,78	80,68
C16:0	240888,24	132741,81	55,11	202775,21	84,18	210620,59	87,43	211454,99	87,78
C17:0	700,30	453,38	64,74	433,29	61,87	382,39	54,60	403,41	57,60
C18:0	30225,57	17726,30	58,65	19771,44	65,41	15833,38	52,38	16718,62	55,31

APÉNDICE E: ANÁLISIS ECONÓMICO

Tabla E.1. Inversión inicial debido a los costos de los equipos usados en la construcción del reactor a microescala

Cantidad	Descripción del equipo	Precio unitario	Precio total
1	Bomba Welch 2534 WOB-L	\$709,65	\$709,65
1	Bomba de pecera Power 500	\$12,00	\$12,00
1	Plancha calefactora Thermo Scientific Cimarec	\$212,31	\$212,31
1	Cristalizador 150x75 mm Lab Zap	\$6,20	\$6,20
1	Frasco de vidrio ambar 500 mL	\$26,25	\$26,25
1	Balón esmerilado 250 mL de fondo redondo 24/40	\$12,50	\$12,50
1	Termómetro de mercurio -10 a 110°C LABGLASS	\$8,05	\$8,05
2	Soporte universal base 30x18 cm	\$30,00	\$60,00
3	Pinza universal 3 dedos con nuez	\$22,50	\$67,50
1	Tapón de caucho #4	\$3,25	\$3,25
1	Manguera para Bomba	\$4,12	\$4,12
1	Manguera PVC para reactor	\$17,50	\$17,50
1	Abrazaderas para manguera de bomba	\$0,63	\$0,63
2	Equipo de venoclisis Impromedica	\$0,60	\$1,20
TOTAL			\$1.141,86

El término “1 corrida” hace referencia a los 10 minutos en los que opera el reactor para la producción de biodiesel usando la capacidad máxima del tanque de alimentación. Puesto que se trata de un reactor de flujo continuo, se asume que los contenedores estarán siempre llenos y no existe intermitencia por mantenimiento y carga de los reactivos.

Tabla E.2. Costos por consumo de materia prima en 1 año de producción en un reactor tubular

Parámetros	Reactivo	RM		
		1:4	1:6	1:12
Masa usada en 1 corrida (kg)		0,0657	0,0986	0,1972
Masa usada en 8 horas (kg)		3,1548	4,7323	9,4645
Masa recuperada en 1 corrida (kg)	MetOH	0,0356	0,0594	0,1188
Costo de materia prima/kg		\$1,15	\$1,15	\$1,15
Costo anual de materia prima		\$398,58	\$519,17	\$1.038,35

Masa usada en 1 corrida (kg)		0,0014	0,0014	0,0014
Masa usada en 8 horas (kg)		0,0679	0,0679	0,0679
Costo de materia prima/kg	KOH	\$2,50	\$2,50	\$2,50
Costo diario de materia prima		\$0,17	\$0,17	\$0,17
Costo anual de materia prima		\$40,73	\$40,73	\$40,73
COSTO TOTAL ANUAL		\$439,30	\$559,90	\$1.079,08

Para cualquier relación molar aceite – metanol, el consumo de agua y energía eléctrica es el mismo.

Tabla E.3. Detalle del costo anual por uso de servicios básicos en reactor tubular y reactor batch

Parámetro	Reactor Tubular	Reactor Batch
Volumen de agua consumido durante 8 horas (m ³)	0,101	1,067
Costo del agua/m ³ en la industria	\$0,83	\$0,83
Costo anual por consumo de agua	\$20,12	\$212,48
kWh diario consumido por las bombas	0,784	0
kWh diario consumido por plancha calefactora	9,36	6,46
Costo del servicio eléctrico por kWh	\$0,09	\$0,09
Costo anual del servicio eléctrico	\$223,98	\$137,78
COSTO TOTAL ANUAL	\$244,10	\$350,26

Tabla E.4. Detalle del Ingreso neto anual por la venta de biodiesel y glicerina cruda

Parámetros / RM	Reactor Tubular			Reactor Batch
	1:4	1:6	1:12	
Masa de biodiesel producido en 1 corrida (g)	98,2988	101,4108	110,7469	128,6161
Masa de biodiesel producido en 8 horas (g)	4718,3424	4867,7184	5315,8512	514,4644
Volumen de biodiesel producido en 8 horas (gal)	1,4494	1,4953	1,6329	0,1580
Ingreso por venta de biodiesel/gal	\$3,56	\$3,56	\$3,56	\$3,56
Ingreso anual por venta de biodiesel	\$1.238,34	\$1.277,54	\$1.395,16	\$135,02
Masa de glicerina producido en 1 corrida (kg)	0,0164	0,017373	0,0204	0,0246
Masa de glicerina producido en 8 horas (kg)	0,7862	0,8339	0,9770	0,0985
Ingreso por venta de glicerina/kg	\$0,23	\$0,23	\$0,23	\$0,23
Ingreso anual por venta de glicerina	\$43,40	\$46,03	\$53,93	\$5,44
INGRESO NETO ANUAL	\$1.281,74	\$1.323,57	\$1.449,09	\$140,46

Tabla E.5. Resultados de flujo de caja para RM 1:4 en reactor tubular

Año	Inversión	Ingreso neto	Costo neto	CF (ND)	CCF (ND)	CF (D)	CCF (D)
0	0	0	0	0	0	0	0
1	1141,86	1281,74	1825,26	-543,53	-543,53	-503,27	-503,27
2	0	1281,74	683,40	598,33	54,81	512,97	9,71
3	0	1281,74	683,40	598,33	653,14	474,98	484,68
4	0	1281,74	683,40	598,33	1251,47	439,79	924,48
5	0	1281,74	683,40	598,33	1849,80	407,22	1331,69
6	0	1281,74	683,40	598,33	2448,14	377,05	1708,74
7	0	1281,74	683,40	598,33	3046,47	349,12	2057,86
8	0	1281,74	683,40	598,33	3644,80	323,26	2381,12
9	0	1281,74	683,40	598,33	4243,13	299,32	2680,44
10	0	1281,74	683,40	598,33	4841,47	277,14	2957,58
11	0	1281,74	683,40	598,33	5439,80	256,61	3214,20
12	0	1281,74	683,40	598,33	6038,13	237,61	3451,80

Tabla E.6. Resultados de flujo de caja para RM 1:6 en reactor tubular

Año	Inversión	Ingreso neto	Costo neto	CF (ND)	CCF (ND)	CF (D)	CCF (D)
0	0	0	0	0	0	0	0
1	1141,86	1323,57	1945,86	-622,29	-622,29	-576,19	-576,19
2	0	1323,57	804,00	519,57	-102,71	445,45	-130,74
3	0	1323,57	804,00	519,57	416,86	412,45	281,71
4	0	1323,57	804,00	519,57	936,43	381,90	663,62
5	0	1323,57	804,00	519,57	1456,01	353,61	1017,23
6	0	1323,57	804,00	519,57	1975,58	327,42	1344,65
7	0	1323,57	804,00	519,57	2495,16	303,17	1647,81
8	0	1323,57	804,00	519,57	3014,73	280,71	1928,52
9	0	1323,57	804,00	519,57	3534,30	259,92	2188,44
10	0	1323,57	804,00	519,57	4053,88	240,66	2429,10
11	0	1323,57	804,00	519,57	4573,45	222,84	2651,94
12	0	1323,57	804,00	519,57	5093,02	206,33	2858,27

Tabla E.7. Resultados de flujo de caja para RM 1:12 en reactor tubular

Año	Inversión	Ingreso neto	Costo neto	CF (ND)	CCF (ND)	CF (D)	CCF (D)
0	0	0	0	0	0	0	0
1	1141,86	1449,09	2465,03	-1015,95	-1015,95	-940,69	-940,69
2	0	1449,09	1323,17	125,91	-890,04	107,95	-832,74
3	0	1449,09	1323,17	125,91	-764,12	99,95	-732,79
4	0	1449,09	1323,17	125,91	-638,21	92,55	-640,24
5	0	1449,09	1323,17	125,91	-512,30	85,69	-554,55
6	0	1449,09	1323,17	125,91	-386,39	79,35	-475,20
7	0	1449,09	1323,17	125,91	-260,47	73,47	-401,73
8	0	1449,09	1323,17	125,91	-134,56	68,03	-333,70
9	0	1449,09	1323,17	125,91	-8,65	62,99	-270,72
10	0	1449,09	1323,17	125,91	117,26	58,32	-212,40
11	0	1449,09	1323,17	125,91	243,18	54,00	-158,39
12	0	1449,09	1323,17	125,91	369,09	50,00	-108,39

APÉNDICE F: RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL COMPLETO EN R

Tabla F.1. Resultados del Análisis de varianza

	Sum Sq	Mean Sq	F Value	Pr	
Tipo de aceite	1205.0	1205.0	395.218	4.27e-08	***
Tipo de RM	332.2	332.2	108.973	6.15e-06	***
Tipo de reactor	500.3	500.3	164.097	1.30e-06	***
Aceite: RM	65.9	65.9	21.613	0.00165	**
Aceite: Reactor	66.2	66.2	21.719	0.00162	**
RM: Reactor	4.6	4.6	1.513	0.25368	
Aceite: RM: Reactor	473.8	473.8	155.411	1.60e-06	**

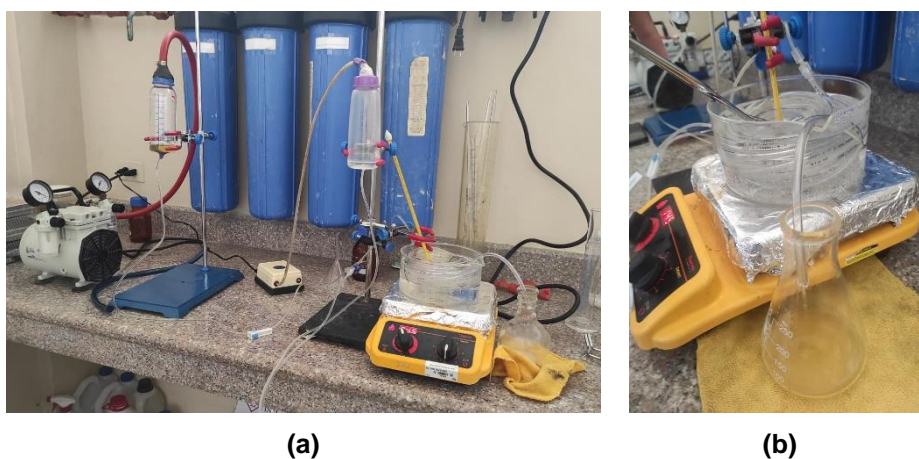
Tabla F.2. Resultados del valor p de las pruebas de normalidad

Test	Hipótesis	P-valor	Observaciones
Test de Shapiro-Wilk	La muestra sigue una distribución normal.	0.009447	No se cumple
Test de Bartlett	La muestra tiene varianza constante.	0.7919	Se cumple

APÉNDICE G: EVIDENCIA FOTOGRÁFICA DE LA EXPERIMENTACIÓN



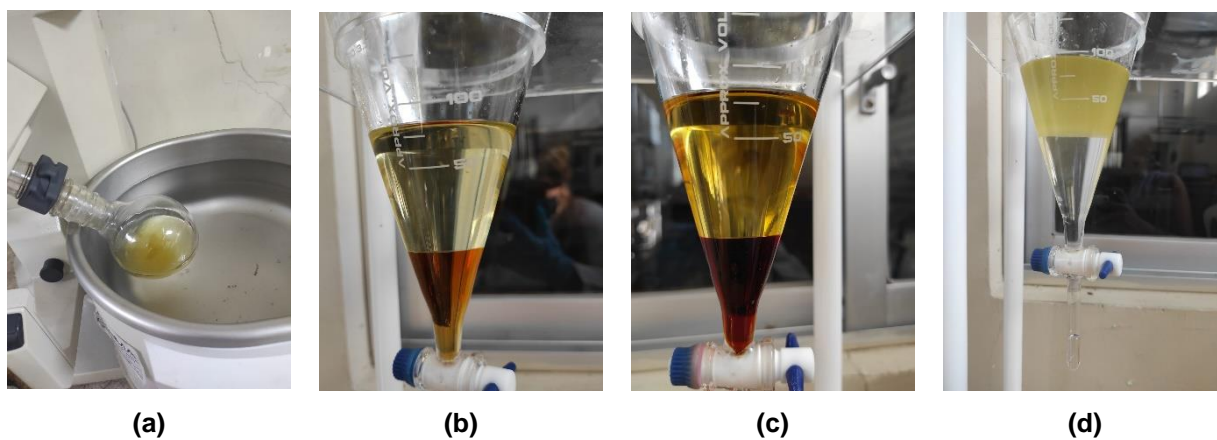
Figura G.1. Vista frontal real del reactor batch a escala laboratorio



(a)

(b)

Figura G.2. Vista (a) frontal del reactor tubular construido a escala laboratorio y (b) lateral de la tubería del reactor tubular en configuración espiral



(a)

(b)

(c)

(d)

Figura G.3. Proceso de separación por (a) evaporación rotativa del metanol, por decantación del biodiesel y glicerina cruda a partir de (b) aceite virgen y (c) aceite residual y por (d) lavado en agua de las trazas

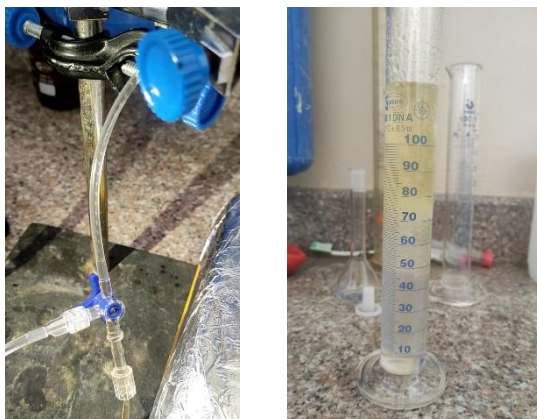


Figura G.4. Prueba de mecánica de fluidos entre el aceite y el agua aplicando el principio de Bernoulli

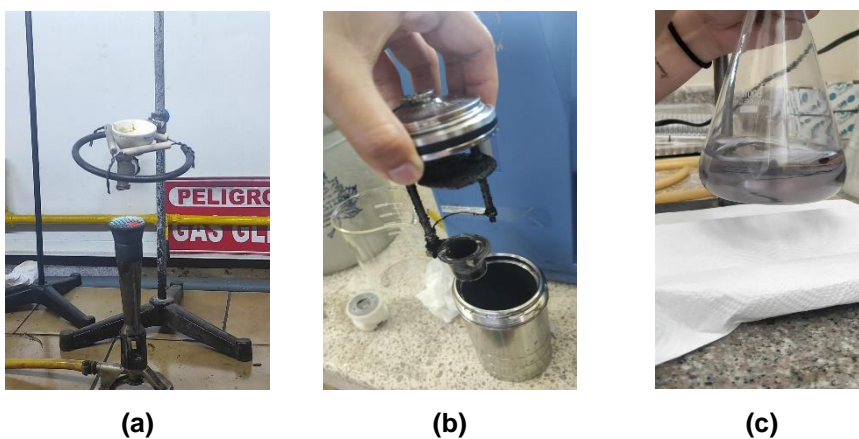


Figura G.5. Caracterización fisicoquímica del biodiesel: (a) Punto de combustión y cenizas, (b) Poder calorífico y (c) Saponificación