

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Diseño de un reactor de lecho empaquetado con un catalizador
compuesto de aluminio y bentonita para la producción continua
de biodiesel**

Byron Sebastián Loaiza Carrera

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniero Químico

Quito, 20 de diciembre de 2022

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

Diseño de un reactor de lecho empaquetado con un catalizador compuesto de aluminio y bentonita para la producción continua de biodiesel

Byron Sebastián Loaiza Carrera

Nombre del profesor, Título académico

Sebastián Ponce, PhD

José Ramón Mora, PhD

Quito, 20 de diciembre de 2022

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Nombres y apellidos: Byron Sebastián Loaiza Carrera

Código: 00207145

Cédula de identidad: 1600700288

Lugar y fecha: Quito, 20 de diciembre de 2022

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño de un reactor de lecho empacado con pellets de catalizador compuesto de aluminio-biopolímero y bentonita. Los materiales se prepararon a partir de bentonita comercial y aluminio-biopolímero, obtenido por el método de precipitación, variando la concentración de aluminio-biopolímero en la matriz de bentonita: 0% (BENTO), 33% (BALB3) y 72% (BALB7). En la investigación, se realizó una caracterización de materiales, una caracterización del biodiesel obtenido bajo condiciones batch y la construcción y optimización del sistema continuo. Previo a la producción continua catalizada por los pellets, se realizó la síntesis y caracterización del biodiesel utilizando los materiales en modo batch, mediante el método de cromatografía de capa fina (CCF) y una cuantificación de ésteres metílicos (%EM) mediante índice de refracción. Con esto, se comprobó que la bentonita no presenta competencia con el catalizador en la producción de biodiesel y tampoco inhibe la transesterificación. Una vez elaborados los pellets, los mismos se caracterizaron mediante un ensayo de compresión, un análisis de distribución de tamaños y una prueba de difracción de rayos X (XRD). El pellet de BALB3 mostró mejores propiedades al soportar un mínimo de 1 kg de peso y mayor facilidad en su manufacturación, obteniendo pellets uniformes en tamaño y forma. A su vez, los picos en el espectro de XRD indican la diferencia en las estructuras de los materiales compuestos con bentonita. En el diseño del sistema, se construyó el reactor de lecho empacado y se desarrollaron reacciones variando el tiempo de residencia para cada material. En este caso, los materiales BALB3 y BALB7 alcanzaron un %EM cercano a 100 en su tiempo de residencia más largo, de 3 y 4 horas respectivamente, mostrando en ambos casos un decrecimiento en la conversión al reducir el tiempo de residencia. Además, el pellet BALB7 mostró la mejor estabilidad manteniendo la conversión cercana a su punto máximo tras casi 24 horas de uso.

Palabras clave: Transesterificación, biodiesel, ésteres metílicos, reactor de lecho empaquetado, bentonita.

ABSTRACT

This work presents the design of a packed bed reactor with catalyst pellets composed of aluminum-pectin and bentonite. The materials were prepared from commercial bentonite and aluminum-pectin, obtained by the precipitation method, varying the concentration of aluminum-pectin in the bentonite matrix: 0% (BENTO), 33% (BALB3) and 72% (BALB7). In the research, a material characterization, a characterization of the biodiesel obtained under batch conditions and the construction and optimization of the continuous system were carried out. Prior to the continuous production catalyzed by the pellets, the synthesis and characterization of the biodiesel was carried out using the materials in batch mode, by means of the thin layer chromatography (TLC) method and a quantification of methyl esters (%EM) by means of refractive index. With this, it was proved that bentonite does not compete with the catalyst in the production of biodiesel and does not inhibit transesterification. Once the pellets were produced, they were characterized by a compression test, a size distribution analysis and an X-ray diffraction test (XRD). The BALB3 pellet showed better properties by supporting a minimum weight of 1 kg and greater ease in its manufacture, obtaining uniform pellets in size and shape. In turn, the peaks in the XRD spectrum indicate the difference in the structures of the composite materials with bentonite. In the system design, the packed bed reactor was constructed and reactions were developed by varying the residence time for each material. In this case, the BALB3 and BALB7 materials reached a %EM close to 100 at their longest residence time of 3 and 4 hours, respectively, showing in both cases a decrease in conversion with decreasing residence time. In addition, the BALB7 pellet showed the best stability maintaining the conversion close to its peak after 24 hours of use.

Keywords: Transesterification, biodiesel, methyl esters, packed bed reactor, bentonite.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	5
ABSTRACT	7
INTRODUCCIÓN	12
METODOLOGÍA	16
Síntesis de catalizador basado en aluminio y biopolímero	16
Preparación de biodiesel base	16
Formación de pellets compuestos de aluminio-biopolímero y bentonita	16
Producción de biodiesel por lotes	17
Caracterización de biodiesel	18
Cromatografía de capa fina (CCF).....	18
Refractometría.....	19
Caracterización de materiales	19
Ensayo de compresión.....	20
Distribución de tamaño de los materiales.....	20
Difracción de rayos X (XRD).....	21
Diseño del sistema	21
Preparación de lecho empaquetado y configuración.....	21
Optimización de parámetros de reacción.....	22
Análisis estadístico	22
RESULTADOS Y DISCUSIONES	24
Análisis de productos de la transesterificación en condiciones batch	24
Análisis morfológico y estructural de cada tipo de material	25
Configuración del sistema	27
Optimización de parámetros de reacción	29
Influencia del tiempo de residencia en la producción continua de biodiesel.....	29
Influencia del tiempo de funcionamiento del reactor en la producción continua de biodiesel.....	30
CONCLUSIONES	32
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
ANEXO A: RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN PELLET BENTO	38
ANEXO B: RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN PELLET BALB3	39
Anexo C: ANÁLISIS ANOVA	40

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Materiales preparados en este estudio	17
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de transesterificación (Mumtaz et al., 2017)	13
Figura 2. Configuración del proceso de transesterificación continua catalizada por KOH (Jamil et al., 2016).....	15
Figura 3. Configuración del proceso de transesterificación por lotes.....	18
Figura 4. Especies presentes en cada fase de la placa de CCF	19
Figura 5. Sistema de compresión. A) Componentes del sistema, B) Demostración de prueba de compresión	20
Figura 6. Diagrama de flujo de la configuración del sistema de producción continua de biodiesel	22
Figura 7. Placas de CCF de biodiesel producido en un proceso por lotes utilizando materiales con diferentes porcentajes de Aluminio-biopolímero y Bentonita.....	24
Figura 8. Patrones de difracción de Rayos X para una muestra en polvo de ALB y BALB7.	25
Figura 9. Caracterización del pellet BALB7. A) Foto individual de un pellet BALB7, B) Grupo de pellets BALB7, C) Histograma de distribución de frecuencias y curva de acumulación del tamaño del pellet BALB7	27
Figura 10. Construcción del sistema. A) Reactor empaquetado, B) Configuración del sistema	29
Figura 11. Porcentaje de ésteres metílicos en función del tiempo de residencia en el reactor de lecho empaquetado.....	30
Figura 12. Porcentaje de ésteres metílicos en función del tiempo de funcionamiento del reactor en el reactor de lecho empaquetado	31

INTRODUCCIÓN

La energía es un elemento indispensable para el desarrollo de la raza humana. Tanto la primera como la segunda revolución industrial trajeron cambios importantes en la matriz energética mundial. Durante la primera revolución industrial la fuente de energía primaria era el carbón, mismo que era aprovechado principalmente en máquinas a vapor (Groumpos, 2021). Por otro lado, durante la segunda revolución industrial existió un cambio importante en la matriz energética, debido a que el carbón fue desplazado por los combustibles fósiles. Las emisiones de gases contaminantes no sería un impedimento para este cambio, sin embargo, esto tendría un impacto ambiental negativo que sería muy criticado y estudiado por la comunidad científica (Perera, 2017).

El combustible diesel forma parte de los productos de crudo de petróleo conocidos como destilados medios. Este combustible es obtenido a partir de la destilación fraccionada del crudo a una temperatura de entre 175 y 375 °C. El diesel, está compuesto principalmente por hidrocarburos de parafinas en un 75 v/v%, seguido de hidrocarburos aromáticos con un 25 v/v% (Speight, 2020). A pesar de su gran capacidad energética, las emisiones generadas al combustionar el diesel son muy dañinas para el medio ambiente y para la salud humana, debido a que estas están compuestas por gases NO_x y partículas de diesel (Reşitoğlu et al., 2015).

El daño provocado por las emisiones de la quema de combustibles fósiles motivó a la búsqueda de sustitutos amigables con el ambiente para estas fuentes de energía. El diesel no fue la excepción y en el siglo XIX, comenzaron a plantearse las primeras ideas respecto al uso de aceite de maní como combustible. En el año 1853 Duffy y Patrick, realizaron la primera transesterificación de aceites vegetales, planteando de esta manera una nueva fuente de energía equivalente al diesel de petróleo (Boey et al., 2011). De esta manera, el área de estudio se expandió hacia el biodiesel, cuyo término se refiere a un combustible procesado equivalente al diesel derivado de fuentes

biológicas. Las principales fuentes de síntesis de este biocombustible son los aceites vegetales y las grasas orgánicas procesadas (Demirbas, 2009).

El biodiesel desde una perspectiva química se define como un conjunto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de biolípidos renovables. Este biocombustible, presenta una mayor biodegradabilidad y una menor emisión de gases dañinos para el medio ambiente y la salud humana. El biodiesel es obtenido a partir de una reacción conocida como transesterificación (ver ejemplo en la Figura 1), en la cual el aceite vegetal reacciona con metanol o etanol en presencia de un catalizador produciendo ésteres metílicos o etílicos y glicerina (Demirbaş, 2003). El metanol es el alcohol más utilizado para este tipo de reacciones, debido a que su precio es inferior al del etanol. Así mismo, distintos aceites vegetales han sido estudiados como fuente de producción de biodiesel, por ejemplo, palma, canola, girasol y soya, sin embargo, el costo que poseen es el aspecto que determina la viabilidad del alcohol, para su implementación en una producción a gran escala (Graboski & McCormick, 1998).

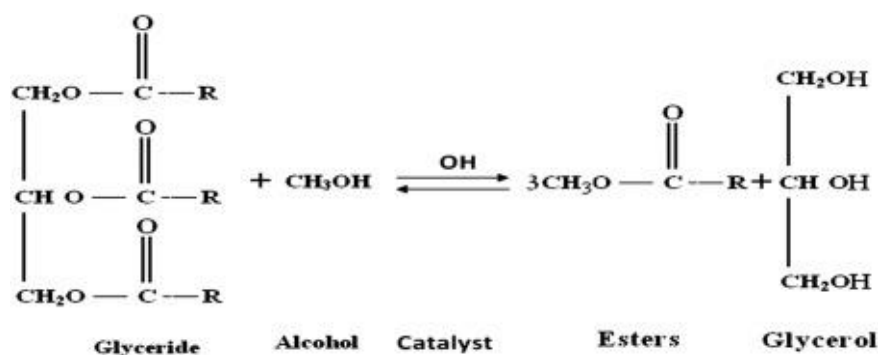


Figura 1. Reacción de transesterificación (Mumtaz et al., 2017)

El tipo catalizador utilizado es un factor determinante en la reacción de transesterificación. Los catalizadores pueden ser clasificados como heterogéneos, homogéneos y biocatalizadores. En el caso de los catalizadores homogéneos, estos se mezclan en una sola fase junto con los reactivos, caso contrario a los catalizadores heterogéneos que se encuentran en una fase distinta a la de los reactivos. Por último, los biocatalizadores se refieren a catalizadores que provienen de un origen

natural, principalmente enzimático (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007). La principal desventaja que presentan los catalizadores de tipo homogéneo es que, estos al encontrarse mezclados en una misma fase, dificultan su extracción posterior a la reacción. Por ejemplo, en la síntesis del biodiesel común se utiliza KOH como catalizador homogéneo, mismo que además de la desventaja previamente descrita, también presenta una tendencia a la saponificación y un consumo importante de agua en procesos de post-tratamiento (Agarwal et al., 2012).

En el caso de los catalizadores heterogéneos, estos pueden llevar a cabo la transesterificación mediante un mecanismo de reacción ácido y básico. Siendo los catalizadores básicos los que presentan mejores condiciones de reacción, alcanzando niveles de conversión altos y permitiendo la optimización del proceso. Los óxidos metálicos básicos, son un grupo de compuestos que han presentado una actividad catalítica importante. Los óxidos de magnesio y calcio son ejemplos claros de catalizadores capaces de llevar a cabo la transesterificación con un gran rendimiento, presentando además características muy interesantes como el rehúso (P. A. Gangotena et al., 2022). Otro óxido metálico, que ha sido catalogado como un catalizador viable es el óxido de aluminio, utilizado generalmente junto al óxido de calcio, debido a su capacidad de rehúso (Singh et al., 2017).

El diseño de procesos para la producción de biodiesel enfocados en la construcción de reactores de tipo por lotes y continuos ha sido un tema muy estudiado, para el cual se han alcanzado una serie de diseños con una eficiencia significativa, que representan una gran fuente de información para el desarrollo de este campo (Tabatabaei et al., 2019). En el caso de los reactores continuos, se han realizado estudios utilizando tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos. Las principales configuraciones para este tipo de procesos utilizan los catalizadores mezclándolos con la corriente de metanol en la alimentación para luego unificarse con la corriente de aceite en la entrada del reactor (ver ejemplo en la Figura 2) (Aghel et al., 2022).

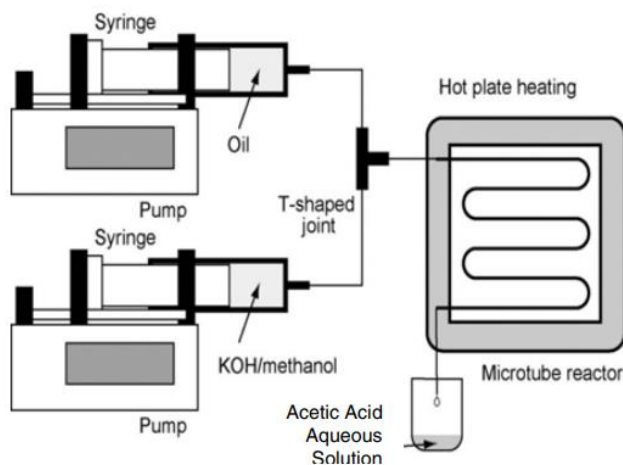


Figura 2. Configuración del proceso de transesterificación continua catalizada por KOH

(Jamil et al., 2016)

Esta configuración presenta varias desventajas al momento de mantener una adecuada producción continua, debido a que sino se consigue una disolución completa del catalizador en la corriente los precipitados podrían provocar un tamponamiento en la conexión T. Además, al trabajar con catalizadores disueltos en los reactivos el sistema debe contemplar una operación de separación para aislar el producto de interés, esta problemática se intensifica al utilizar catalizador homogéneos.

Finalmente, los sistemas basados en catalizadores heterogéneos empaquetados en reactores de lecho fijo continuos han demostrado aumentar la productividad, disminuyendo los procesos de purificación y de operación. Además, que resuelven el problema de pérdida de catalizador en las corrientes de productos, es por esto que varias investigaciones se han dirigido hacia la búsqueda de diseños que remedien este problema. Investigaciones como la implementación de catalizadores heterogéneos compuestos de arcilla en reactores de flujo empaquetado (Melero et al., 2014).

En el presente trabajo se ha planteado como objetivo diseñar un reactor empaquetado para la producción continua de biodiesel, usando pellets de catalizador basados en aluminio y bentonita desarrollados en el laboratorio de Ingeniería Química.

METODOLOGÍA

Síntesis de catalizador basado en aluminio y biopolímero

El catalizador aluminio-biopolímero fue preparado utilizando el método de precipitación reportado para otros óxidos metálicos como el óxido de calcio o magnesio (Acosta et al., 2020). Como preparación para la elaboración de los pellets, una vez obtenida la solución de catalizador, se realizó el lavado del catalizador para remover las sales, mediante un filtro con agua destilada, el lavado se realizó un mínimo de 5 veces. Finalmente, se secó el catalizador a 100 °C por 4 horas y se redujo su tamaño a polvo utilizando un mortero.

Preparación de biodiesel base

El biodiesel base fue preparado utilizando el método establecido para la producción de biodiesel convencional a partir de KOH. En un vaso de precipitado se colocaron 0.5 g de KOH (1 w/w% con respecto al aceite) y 14 mL de metanol y 50 g de aceite de soya (relación metanol-aceite de 6:1) (Rinaldi et al., 2007). La solución se colocó bajo agitación a 500 rpm por 3 horas a temperatura ambiente. Utilizando un embudo de decantación se separó la fase inferior, constituida de glicerol de la fase superior, que contenía al biodiesel. La mezcla de esteres metálicos fue lavada utilizando una mezcla de 10 mL de una solución 0.1 M HCl y 10 mL de una solución 4 M NaCl. Este proceso se repitió, descartando siempre la fase acuosa, hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, se realizaron 5 lavados con agua destilada y se secó utilizando sulfato de magnesio (P. Gangotena & Mora, 2020).

Formación de pellets compuestos de aluminio-biopolímero y bentonita

En un vaso de precipitación se colocaron 4 g de polvo de aluminio-biopolímero y 1.5 g de bentonita, obteniendo una relación de 72 w/w% de aluminio-biopolímero, los polvos se mezclaron hasta obtener una mezcla homogénea. Luego, se agregaron 4 mL de agua destilada y se mezclaron los materiales hasta obtener una pasta que fue colocada en una jeringa para darle forma a los pellets en una bandeja metálica. Los pellets obtenidos fueron secados durante 4 horas a 100 °C y posteriormente calcinados en presencia de aire a 600 °C durante 14 horas. El proceso se repitió variando las cantidades iniciales de polvo de aluminio-biopolímero y bentonita para obtener relaciones de w/w% de aluminio-biopolímero de 0 y 33 (ver materiales en la Tabla 1).

Tabla 1: Materiales preparados en este estudio

Denominación	Aluminio-biopolímero (%)	Bentonita (%)
ALB	100	0
BENTO	0	100
BALB3	33	67
BALB7	72	28

Producción de biodiesel por lotes

La reacción de transesterificación fue llevada a cabo, utilizando tubos de ensayo como reactores batch. Este proceso se realizó para los tres tipos de pellet y para una muestra de polvo puro de aluminio-biopolímero. En el tubo de ensayo se agregaron los reactivos con relación 29:1 de metanol-aceite y el catalizador en una relación de 3 w/w%. Luego, se añadieron 3 agitadores magnéticos dentro del tubo y este fue sellado utilizando Parafilm y asegurado con su tapa.

Finalmente, el tubo se colocó en un baño de aceite a 65 °C bajo agitación de 1200 rpm durante 1 hora (ver ejemplo en la Figura 3).

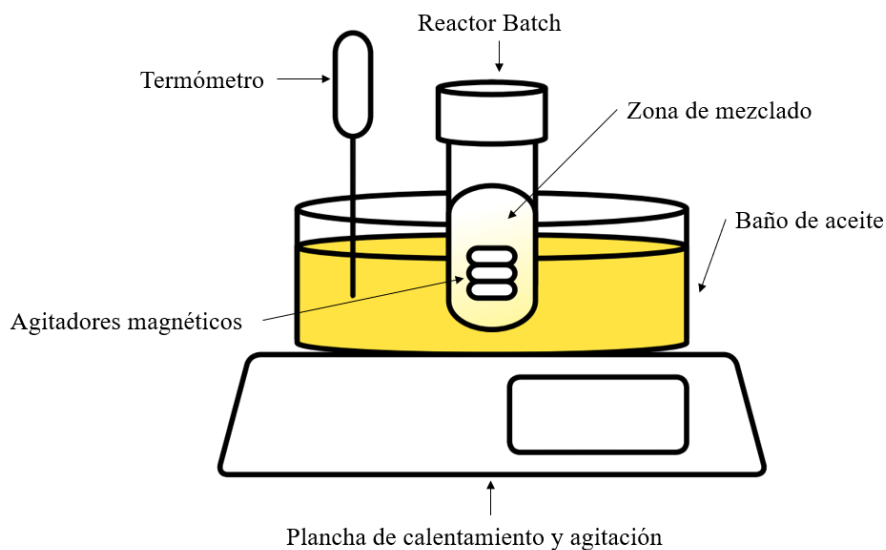


Figura 3. Configuración del proceso de transesterificación por lotes

Caracterización de biodiesel

Cromatografía de capa fina (CCF).

La cromatografía de capa fina se realizó sembrando las muestras de biodiesel disueltas en cloroformo en placas de Silica gel. Estas placas sembradas, fueron colocadas en una fase móvil compuesta por éter de petróleo, dietil éter y ácido acético glacial (8:1, 9:0.1 v:v:v) (Geris et al., 2007). Finalmente, las placas se colocaron en una cámara de iodo para revelar las fases de las sustancias y así identificar las especies presentes en la muestra (ver ejemplo en la Figura 4).

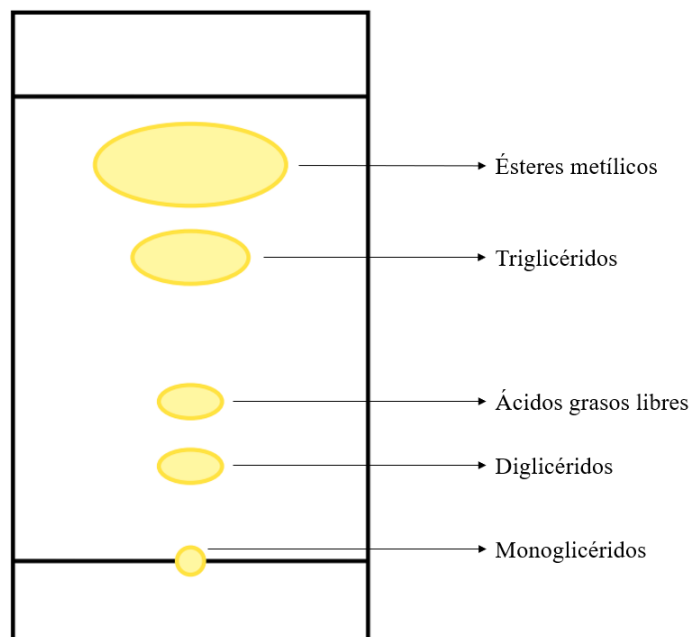


Figura 4. Especies presentes en cada fase de la placa de CCF

Refractometría.

El índice de refracción para las muestras se midió con un refractómetro Thermo Fisher Scientific modelo 334,610. La cuantificación del porcentaje de ésteres metílicos se obtuvo mediante una curva de calibración, que se construyó a partir de la medición del índice de refracción de mezclas de aceite y biodiesel base de composición conocida. Las muestras previo a su medición en el refractómetro fueron lavadas un mínimo de 10 veces con agua destilada utilizando un vortex. Finalmente, la muestra se colocó en un baño maría a 60 °C durante 3 horas para evaporar el cloroformo remanente. El análisis para cada muestra fue realizado en duplicado.

Caracterización de materiales

Ensayo de compresión.

Los ensayos de compresión fueron realizados utilizando un sistema de dado mecánico impreso en 3D, adecuado para el tamaño promedio de los pellets. Se colocó cada tipo de pellet dentro del dado en forma horizontal y se colocó la plataforma encima de este. Luego, se fueron agregando estructuras de pesos conocidos encima de la plataforma hasta fisurar la estructura del pellet (ver ejemplo en la Figura 5). Los pesos necesarios para alcanzar el punto de quiebre para cada pellet se midieron en triplicado.

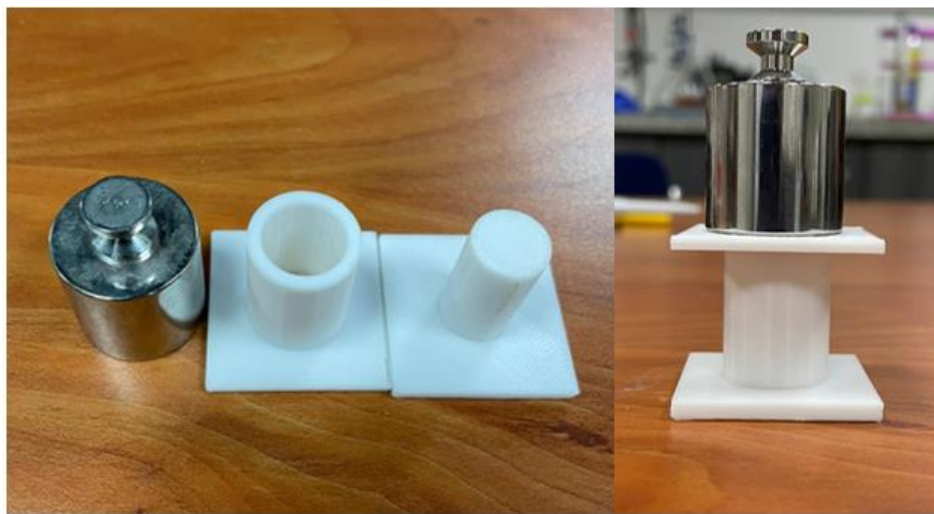


Figura 5. Sistema de compresión. A) Componentes del sistema, B) Demostración de prueba de compresión

Distribución de tamaño de los materiales.

La distribución de frecuencias de los materiales y el tamaño promedio de los mismos se obtuvieron utilizando el software ImageJ. Primero, se tomó una fotografía de un grupo de pellets de un mínimo de 80 unidades, utilizando una referencia de 5 cm para calibrar la escala en el programa. Luego, se trazó una línea para cada uno de los pellets que se encontraba en la fotografía y se procesaron los datos para obtener el tamaño promedio de los materiales y la gráfica de distribución de frecuencias.

Difracción de rayos X (XRD).

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) para la muestra de polvo de aluminio-biopolímero y para el pellet compuesto se registraron en un difractómetro Panalytical modelo Empyrean, localizados en la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

Diseño del sistema

Preparación de lecho empaquetado y configuración.

Un tubo de ensayo de vidrio Pyrex de 13 cm de largo por 1.5 cm de diámetro fue adaptado como un reactor de flujo tubular. En este caso, se modificó su base calentando el vidrio y se le dio forma de embudo. Se llenó el reactor en su totalidad con los pellets compuestos y se colocó lana de vidrio en sus extremos para evitar una posible contaminación en la entrada y salida del reactor. El aceite de soya y el metanol para la alimentación fueron colocados dentro de una jeringa cada uno por separado. Las jeringas se colocaron en una bomba que se encargó de la dosificación con flujo constante para cada una de las corrientes. Estas corrientes se unieron en una conexión T, formando un tipo de flujo conocido como “slug flow” para luego ingresar al reactor.

El reactor ya empaquetado se encontraba sumergido en un baño de aceite a una temperatura de 50 °C. La temperatura fue regulada mediante el sistema de control de la plancha, que tenía una punta de prueba dentro del aceite para manipular el flujo de calor y mantener una temperatura constante. Por último, los productos salían del reactor y su corriente se encontraba conectada a un envase de recolección que estaba sumergido en un baño de agua (ver ejemplo en la Figura 6).

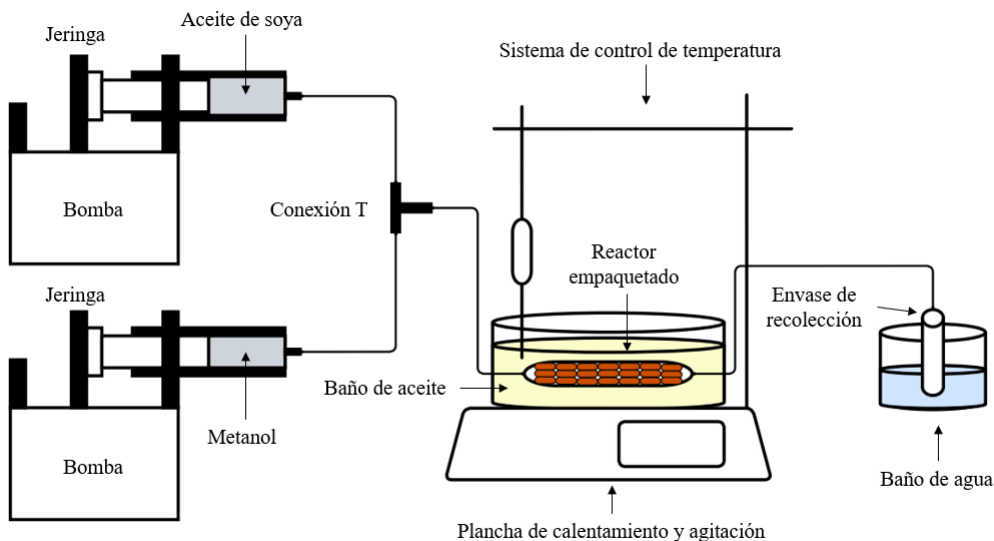


Figura 6. Diagrama de flujo de la configuración del sistema de producción continua de biodiesel

Optimización de parámetros de reacción.

Los parámetros de reacción considerados para la optimización del proceso fueron el tiempo de residencia y tipo de catalizador. En este caso, se realizó una prueba de reacción utilizando cada tipo de pellet y modificando la velocidad de dosificación de la bomba empezando por la velocidad más baja que era de 1 mL/h. Luego, se duplicó esta velocidad a 2, 4 y 8 mL/h hasta alcanzar 4 tiempos de residencia distintos para cada tipo de pellet, tomando una muestra al momento de completar cada tiempo de residencia. Tras esta primera prueba, la velocidad de dosificación fue reducida hasta su nivel más bajo y se dejó en funcionamiento al reactor durante 22 horas, tomando muestras de la corriente de productos a las 15 y 22 horas.

Análisis estadístico

La curva de calibración que permite cuantificar el porcentaje de ésteres metílicos en cada muestra, se obtuvo mediante la aplicación de una regresión lineal a las mediciones del índice de refracción

de las muestras de aceite y biodiesel de composición conocida. La cuantificación se realizó por duplicados, con estos resultados se obtuvo la desviación estándar para el promedio de cada medición. Se realizó un análisis de ANOVA de un factor para determinar el efecto del tipo de catalizador en la conversión de la transesterificación para los distintos tiempos de residencia.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Análisis de productos de la transesterificación en condiciones batch

En la Figura 7 se observan las placas de la prueba de CCF y el porcentaje de ésteres metílicos para las muestras de biodiesel producidas en un proceso por lotes para cada una de las diferentes combinaciones de materiales. En primer lugar, se observa que la bentonita si presenta actividad catalítica para la reacción de transesterificación obteniendo una conversión de alrededor del 30%. Además, se infiere que los materiales que contienen un mayor porcentaje de catalizador aluminio-biopolímero presentan un mayor rendimiento en la producción de biodiesel, siendo el ALB el de mayor %EM con 100 y con las fases de la cromatografía a un nivel similar a las del control de biodiesel base. Para los materiales combinados, como se esperaba, se obtienen valores de biodiesel producido menores al 100%. Por otro lado, las placas de BET, BALB3 y BALB7, presentan fases distintas a las del control, dado que estas no se encuentran separadas completamente y no alcanzan la misma altura. Estos resultados son acordes a los %EM obtenidos para estas muestras con 31.78, 34.78 y 43.79, para los materiales BET, BALB3 y BALB7, respectivamente.

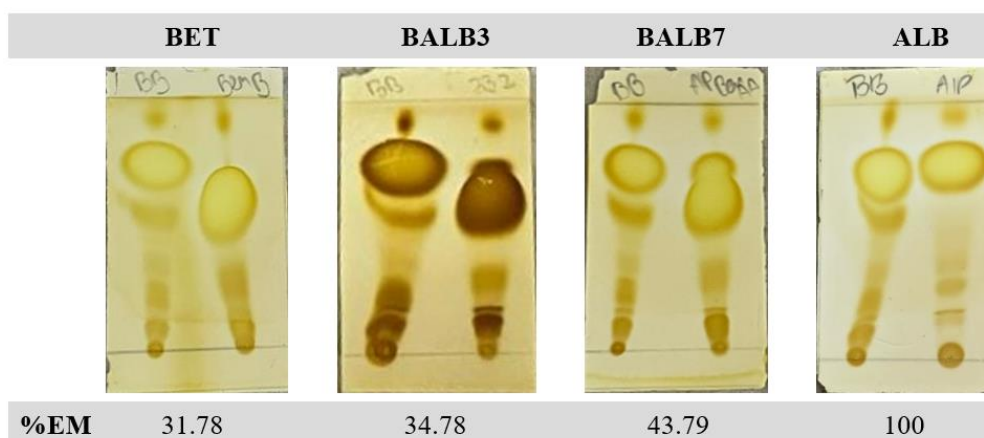


Figura 7. Placas de CCF de biodiesel producido en un proceso por lotes utilizando materiales con diferentes porcentajes de Aluminio-biopolímero y Bentonita

Análisis morfológico y estructural de cada tipo de material

En la Figura 8 se observan los patrones de difracción de Rayos X para las muestras en polvo de los materiales ALB y BALB7. Comparando ambos espectros se puede notar que estos presentan picos a distintas frecuencias con distinta intensidad. Esto demuestra que los materiales compuestos de aluminio-pectinca y bentonita presentan una estructura distinta a la de un catalizador preparado sin la presencia de la arcilla.

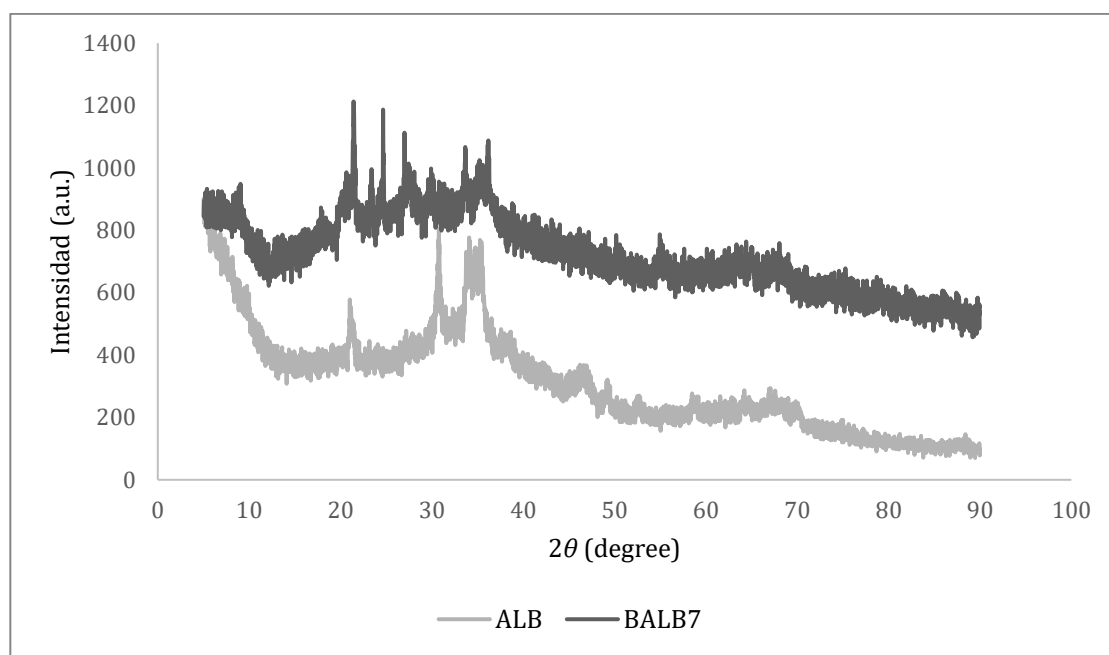


Figura 8. Patrones de difracción de Rayos X para una muestra en polvo de ALB y BALB7

Una vez se obtuvieron los polvos de catalizador, se procedió a la elaboración de los pellets de acuerdo al método descrito en la sección de metodología.

En la Figura 9 se observa la caracterización realizada para el pellet BALB7 (revisar resultados para el pellet BENTO y BALB3 en el Anexo A y B, respectivamente). La imagen adjunta en la Figura 9A y 9B muestra como los pellets BALB7 poseen una gran cantidad de poros en toda su superficie, de los cuáles, algunos son bastante profundos. Por otro lado, en el Anexo B se observa como los pellets BALB3, poseen una superficie menos porosa que la del material BALB7,

además, los poros presentes en este material no alcanzan la profundidad de los del material antes mencionados. A su vez, en el Anexo A se observa como los pellets BENTO no poseen porosidad en su superficie, ya que son bastante lisos.

Además, en la Figura 9C se presenta el histograma de frecuencias y la curva de acumulación para los tamaños de los 102 pellets de BALB7 analizados. En la gráfica se observan como los rangos de tamaños (12.44, 14.90] y (14.90, 17,35] mm poseen la mayor densidad de frecuencia de todo el grupo de muestras analizadas con 22 y 24 pellets respectivamente. En cuanto a los rangos con menor densidad, los pellets de (19.81, 22.27] y (22.27,24.73] mm poseen dicha característica con 4 y 1 pellet, respectivamente. Con respecto a la curva de acumulación, esta indica que el 84.16% de todos los pellets posee un tamaño menor a 17.35 mm. Por otro lado, en los anexos A y B, se presentan el histograma y la curva de acumulación para los materiales BENTO y BALB3, ambos materiales presentan una importante acumulación de sus miembros con un 85.59 y 89.15%, bajo la distancia de 9.25 y 16.42 mm respectivamente. En el caso de los rangos de menor y mayor frecuencia, los materiales BALB3 poseen más miembros en el rango de (13.92, 16.42] mm con 25 unidades y menos en el rango (18.91, 21.41] mm con 1 unidad. Caso distinto al de los materiales BENTO, que muestran dichas frecuencias en los rangos (6.40, 7.82] y (12.10, 13.52] mm con 33 y 3 unidades, respectivamente.

Por último, los ensayos de compresión realizados mostraron el peso que puede soportar cada tipo de pellet hasta el punto de fisura previo y posterior a su uso. En el caso de los materiales BALB3 y BENTO estos previos a su uso soportan un peso mínimo de 1025 gramos, sin embargo, posterior a su uso el pellet BALB3 ya presentó una fisura con este peso, caso contrario al del material BENTO que si resistió nuevamente posterior a su uso.

Por otro lado, el pellet BALB7 presentó una estructura más frágil, pues este previo a uso soportó únicamente 180 gramos de peso y posterior a usarse su resistencia se redujo a 160 gramos. En cuánto a su preparación los materiales BALB7 y BENTO, presentaron dificultades al momento

de manufacturarlos, esto debido a que la jeringa se taponó en varias ocasiones al preparar varias unidades de manera seguida, esto debido a la falta de fluidez en la mezcla. Por otro lado, al preparar las unidades de BALB3 estas nunca provocaron un taponamiento en el sistema y la fluidez al darles forma siempre fue buena.

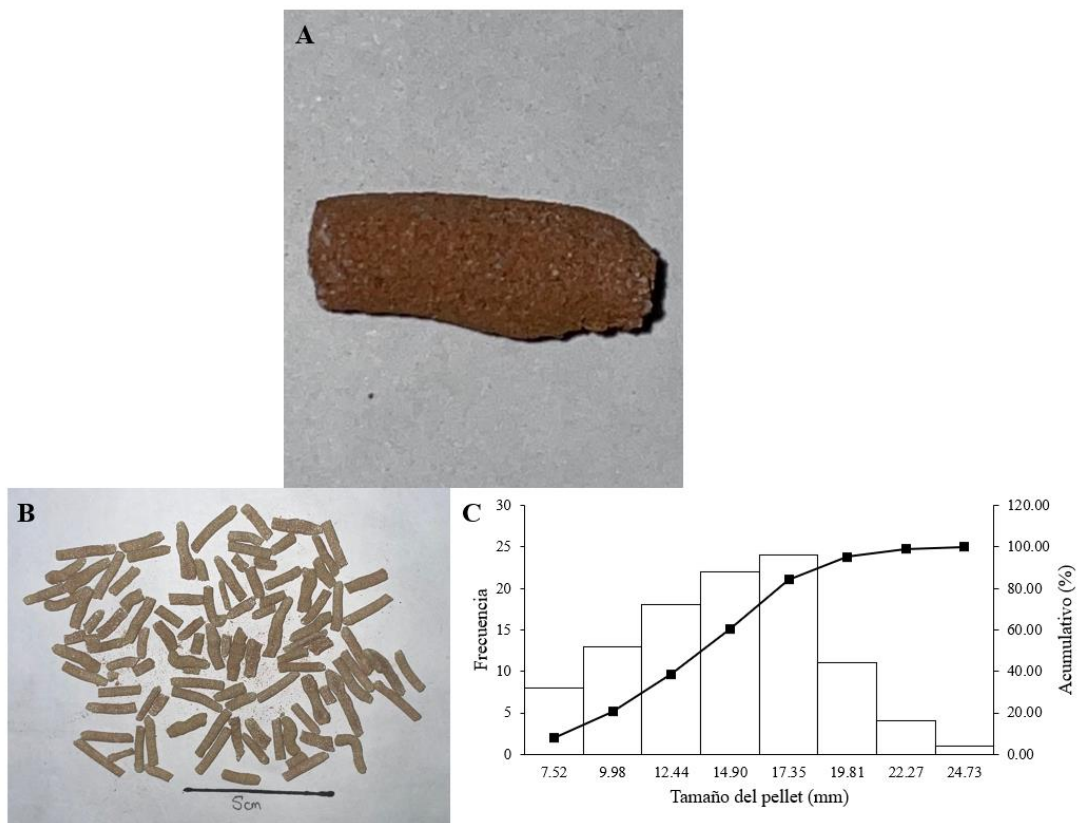


Figura 9. Caracterización del pellet BALB7. A) Foto individual de un pellet BALB7, B)

Grupo de pellets BALB7, C) Histograma de distribución de frecuencias y curva de acumulación del tamaño del pellet BALB7

Configuración del sistema

En la Figura 10 se observa la construcción del sistema continuo de producción de biodiesel. En la Figura 10A se muestra el reactor empaquetado armado con un grupo de material BALB7. En esta imagen se aprecia como el reactor es llenado casi en su totalidad con los pellets, dejando

únicamente espacio para agregar lana de vidrio en ambos extremos del equipo, esto con el objetivo de retener partículas sólidas no deseadas en las corrientes de entrada y salida del reactor.

Por otro lado, en la Figura 10B se presenta la configuración de todo el sistema, en la imagen se puede apreciar la presencia de una bomba que permite que las jeringas dosifiquen precisamente las cantidades indicadas de aceite y metanol para mantener una corriente de alimentación con relación 1:1 con un flujo “slug”. Al conseguir este tipo de flujo en la alimentación se puede asegurar una mezcla adecuada de los reactivos en la superficie de los catalizadores.

Dentro de la literatura existen otros tipos de microreactores diseñados para la producción de biodiesel (Mohd Laziz et al., 2020), varios de estos proponen una configuración en la que los catalizadores son disueltos en la corriente de metanol previo a la entrada al reactor, lo que podría implicar la presencia de taponamientos en las conexiones. Además, al mantener al catalizador disuelto en las corrientes es necesario agregar etapas al sistema para remover dicho catalizador de la corriente de producto. Estas etapas extras se evitan realizando la manufacturación de pellets compuestos para construir el empaquetamiento del reactor, debido a que en la corriente de productos no existen la presencia del catalizador, ya que todo se mantiene en el cuerpo de los pellets.

Por otro lado, se puede observar el sistema de control de temperatura, que consiste en una plancha de calentamiento y agitación conectada con una punta de prueba que está sumergida al baño de aceite, esto permite mantener la temperatura de reacción a una temperatura de 50 °C constantes. Existen también modelos de microreactores dentro de la literatura que plantean un baño de agua para alcanzar la temperatura de reacción necesaria, si bien un baño de agua es funcional, este es más inestable a comparación al baño de aceite, debido a que a estas temperaturas el agua rompe a hervir (Madhawan et al., 2018). Por último, se puede identificar que la recolecta de la corriente de productos se realiza con un frasco que se encuentra en un baño frío, para evitar la evaporación de las especies que forman parte de la corriente.



Figura 10. Construcción del sistema. A) Reactor empaquetado, B) Configuración del sistema

Optimización de parámetros de reacción

Influencia del tiempo de residencia en la producción continua de biodiesel.

En la Figura 11 se observan las curvas de porcentaje de ésteres metílicos (%EM) presentes en la corriente de productos del reactor de lecho empaquetado para cada uno de los diferentes tipos de pellets para distintos tiempos de residencia. Como se esperaba, los pellets BENTO no muestran una actividad considerable en la producción de biodiesel, debido a que el pellet BENTO alcanzó su mejor resultado bajo 0.67 y 2.54 horas de tiempo de residencia con un porcentaje de %EM de 10.88%. De la gráfica se puede interpretar que, el pellet BALB7 ha conseguido la mejor reacción con un mínimo de %EM de 97.41 para el tiempo de residencia de 4 horas y aumentando a 100 y 98.91 para los tiempos de 2 y 4 horas de tiempo de residencia, respectivamente. Por otro lado, en el caso del pellet BALB3 el mejor porcentaje %EM obtenido es de 95.91% bajo un tiempo de residencia de 3 horas.

En todas las curvas se puede apreciar como la disminución del tiempo de residencia afecta a la conversión de la reacción, provocando una reducción considerable del %EM en el caso del material BALB3. Estos resultados muestran como los materiales alcanzan rendimientos similares a los reportados en la literatura para sistemas continuos utilizando catalizadores, tanto heterogéneos como homogéneos (Madhawan et al., 2018). Además, el análisis de ANOVA realizado (ver el Anexo C), para cada uno de los flujos de alimentación utilizados, determina que no existen diferencias significativas entre la conversión obtenida con BALB3 y BALB7 para el flujo de alimentación más bajo de 1 mL/h, en los tiempos de residencia de 3 y 4 horas respectivamente. Por otro lado, con los flujos de alimentación de 2, 4 y 8 mL/h el análisis indica que si existen diferencias significativas en la conversiones evaluadas.

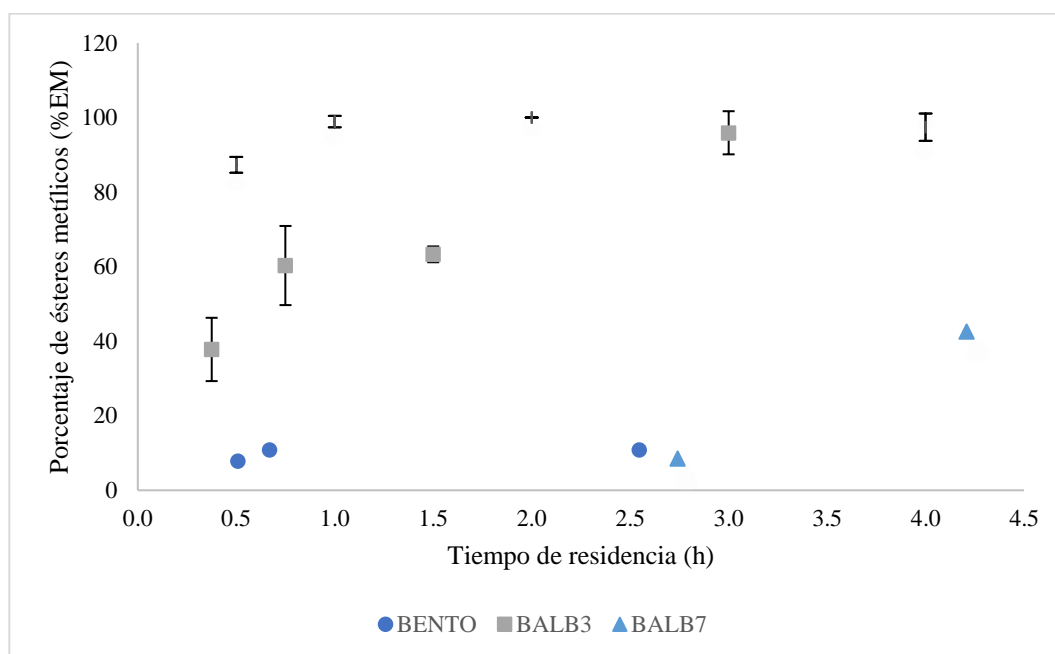


Figura 11. Porcentaje de ésteres metílicos en función del tiempo de residencia en el reactor de lecho empacado

Influencia del tiempo de funcionamiento del reactor en la producción continua de biodiesel.

En la Figura 12 se observan las curvas de porcentaje de ésteres metílicos (%EM) presentes en la corriente de productos del reactor de lecho empacado para cada uno de los diferentes

tipos de pellets para tiempos de residencia prolongados. De la gráfica se puede interpretar que el pellet BALB7 consiguió mantener el porcentaje de ésteres metílicos %EM en la corriente de productos en un mínimo de 97.41%, incluso alcanzando un 98.91% a las 22 horas de funcionamiento. Por otro lado, en el caso del material BALB3 existió una reducción en el %EM al aumentar el tiempo de funcionamiento empezando con 95.91% a las 3 horas y decayendo hasta 39.28% a las 22 horas de producción continua.

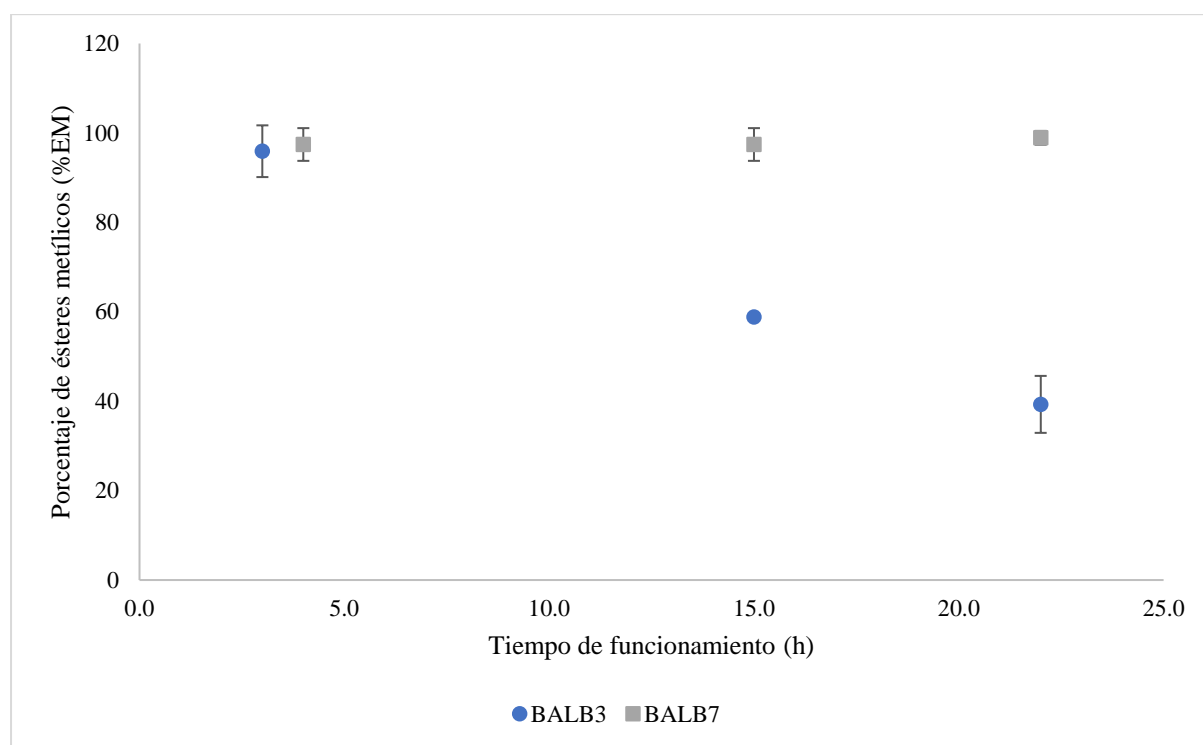


Figura 12. Porcentaje de ésteres metílicos en función del tiempo de funcionamiento del reactor en el reactor de lecho empacado

CONCLUSIONES

Los pellets preparados a partir del catalizador aluminio-biopolímero fueron sometidos a varias pruebas para comprobar su funcionalidad según aspectos físicos, como la resistencia a la compresión, porosidad y uniformidad de tamaño, y aspectos químicos, como el rendimiento obtenido en la catálisis en la transesterificación del aceite de soya. En los ensayos bajo condiciones de un sistema batch, se pudo evidenciar que la bentonita es una arcilla adecuada para la formación de materiales, ya que no presenta competencia catalítica con el catalizador.

En cuanto a la caracterización de materiales se encontró que el BALB3 fue el más viable para su elaboración y planteamiento en un reactor compuesto, debido a que este presentó una gran facilidad en su preparación, permitiendo manufacturar pellets bastante uniformes, y una gran resistencia a la compresión llegando a soportar pesos superiores a un kilo previo a su uso, con una reducción de resistencia mínima tras su implementación en el reactor.

Por otro lado, la configuración del sistema planteada para llevar a cabo los experimentos no mostró complicaciones durante ninguno de los ensayos, debido a que en ningún momento hubo taponamientos en ninguna de las corrientes, ni fugas del reactor hacia el medio, ni contaminación del medio dentro del reactor. Además, el sistema de control de temperatura mantuvo durante todas las horas de prueba la temperatura adecuada, con ligeras variaciones de ± 2 °C las cuales no afectan a la reacción.

Los resultados de los ensayos del reactor muestran que tanto el material BALB3 y BALB7 alcanzan un %EM bastante alto. Esto posiciona al catalizador aluminio-biopolímero como un candidato adecuado para la producción continua de biodiesel implementado en un reactor de lecho empacado, debido a que los resultados de los experimentos realizados alcanzan rendimientos similares a los encontrados en la literatura para catalizadores tanto heterogéneos

como homogéneos. En el caso de las pruebas de duración del reactor, el material BALB7 mostró una gran estabilidad con el paso del tiempo, debido a que mantuvo una conversión cercana al 100% tras casi 24 horas de producción. Dentro de la literatura consultada se pueden encontrar investigaciones que plantean pruebas de duración que superan las 200 horas de funcionamiento continuo, por lo que adaptar el sistema para alcanzar estos tiempos sería un trabajo futuro bastante valioso para la investigación. Además, se puede plantear una optimización más profunda para evaluar el efecto que tiene la variación de otros parámetros, como la temperatura de reacción o la relación de alimentación, en la producción continua de biodiesel. Además, teniendo en cuenta la diferencia entre los resultados de BALB3 y BALB7, se podría plantear la preparación de un material que contenga la misma cantidad de bentonita y catalizador aluminio-biopolímero para analizar y comparar su rendimiento.

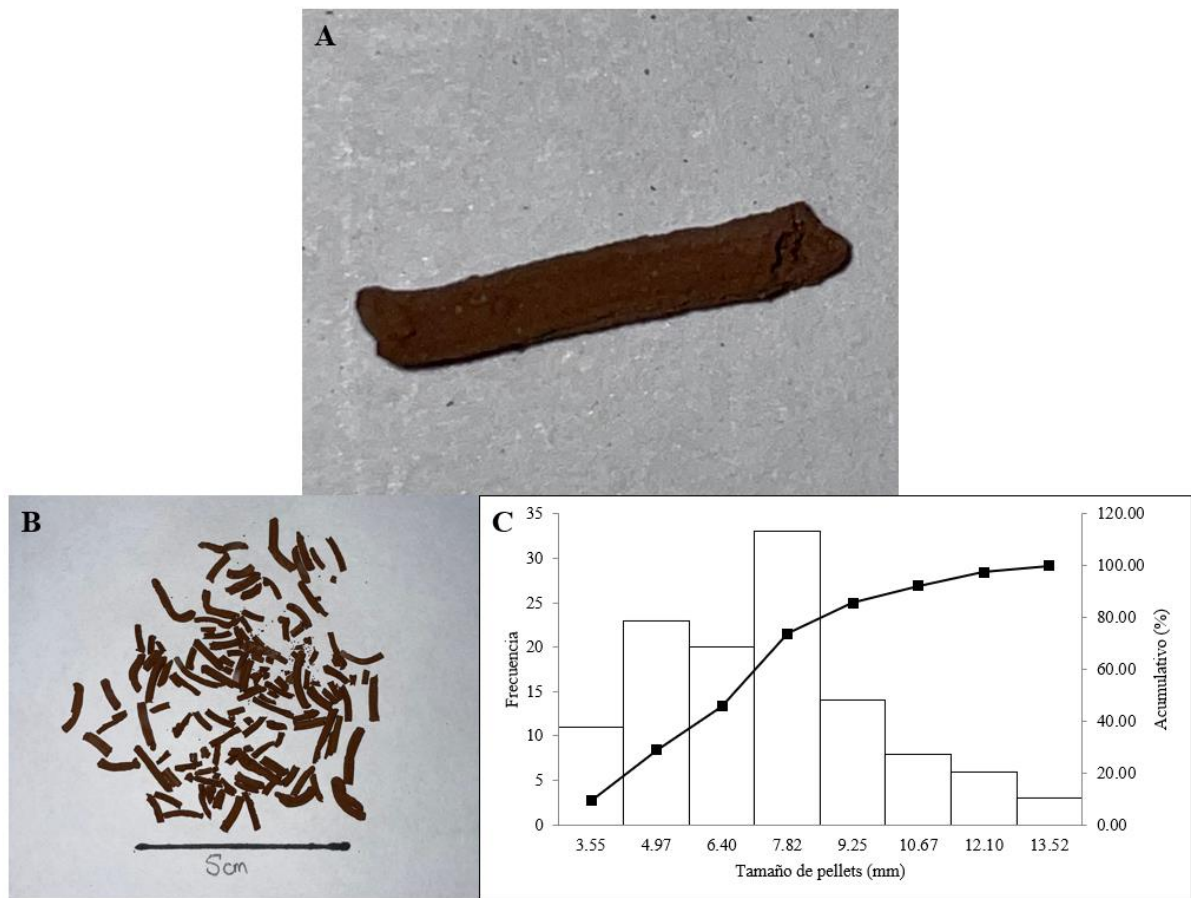
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

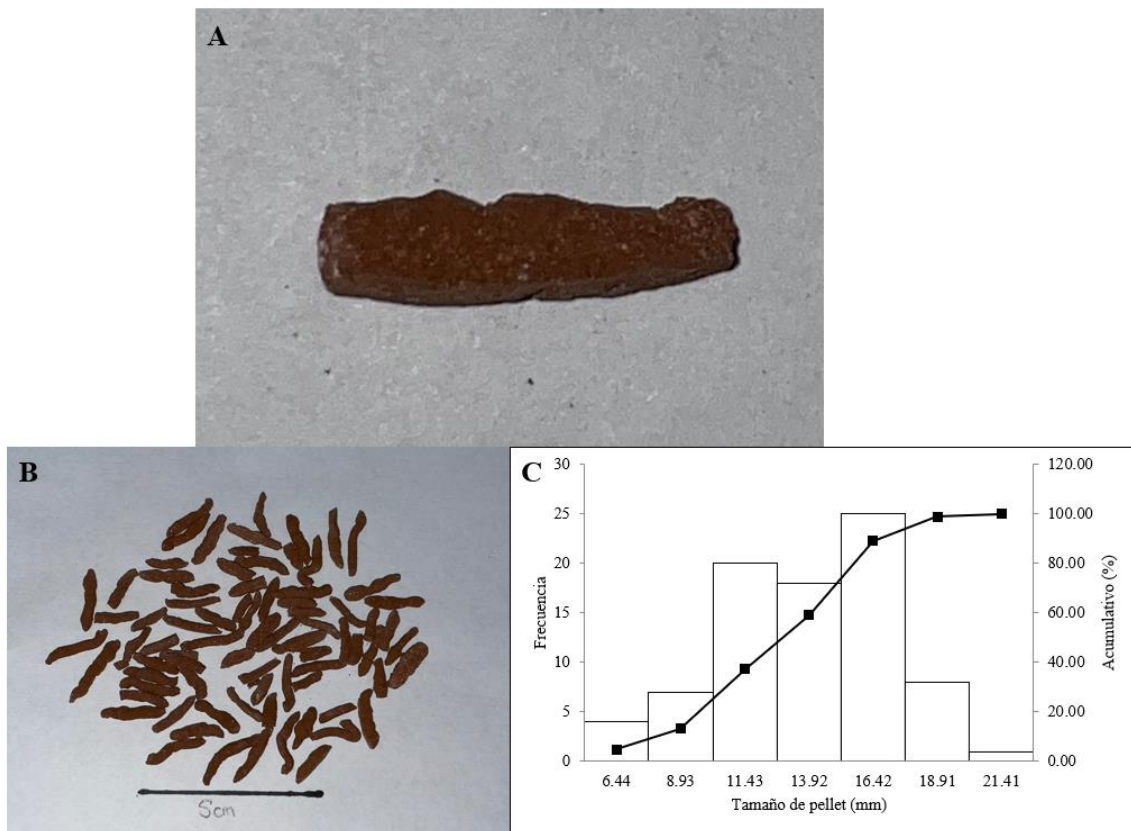
- Acosta, P. I., Campedelli, R. R., Correa, E. L., Bazani, H. A. G., Nishida, E. N., Souza, B. S., & Mora, J. R. (2020). Efficient production of biodiesel by using a highly active calcium oxide prepared in presence of pectin as heterogeneous catalyst. *Fuel*, *271*, 117651. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117651>
- Agarwal, M., Chauhan, G., Chaurasia, S. P., & Singh, K. (2012). Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *43*(1), 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.06.003>
- Aghel, B., Mohadesi, M., Razmehgir, M. H., & Gouran, A. (2022). Biodiesel production from waste cooking oil in a micro-sized reactor in the presence of cow bone-based KOH catalyst. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02262-7>
- Boey, P.-L., Maniam, G. P., & Hamid, S. A. (2011). Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. *Chemical Engineering Journal*, *168*(1), 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.009>
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2007). *Concepts of modern catalysis and kinetics* (2nd ed). Wiley-VCH.
- Demirbaş, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey. *Energy Conversion and Management*, *44*(13), 2093–2109. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00234-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00234-0)

- Demirbas, A. (2009). Characterization of Biodiesel Fuels. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31(11), 889–896.
<https://doi.org/10.1080/15567030801904202>
- Gangotena, P. A., Ponce, S., Gallo-Córdova, Á., Streitwieser, D. A., & Mora, J. R. (2022). Highly Active MgP Catalyst for Biodiesel Production and Polyethylene Terephthalate Depolymerization. *ChemistrySelect*, 7(15). <https://doi.org/10.1002/slct.202103765>
- Gangotena, P., & Mora, J. (2020). *Preparación de catalizadores basados en magnesio-calcio y biopolímero usados para la síntesis de biodiesel*. [Tesis de pregrado].
- Geris, R., Santos, N. A. C. dos, Amaral, B. A., Maia, I. de S., Castro, V. D., & Carvalho, J. R. M. (2007). Biodiesel de soja: Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, 30(5), 1369–1373. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500053>
- Graboski, M. S., & McCormick, R. L. (1998). Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24(2), 125–164.
[https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00034-8)
- Groumpos, P. P. (2021). A Critical Historical and Scientific Overview of all Industrial Revolutions. *IFAC-PapersOnLine*, 54(13), 464–471.
<https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2021.10.492>
- Jamil, M. F., Uemura, Y., Kusakabe, K., Ayodele, O. B., Osman, N., Majid, N. M. N. A., & Yusup, S. (2016). Transesterification of Mixture of Castor Oil and Sunflower Oil in Millichannel Reactor: FAME Yield and Flow Behaviour. *Procedia Engineering*, 148, 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.487>
- Madhawan, A., Arora, A., Das, J., Kuila, A., & Sharma, V. (2018). Microreactor technology for biodiesel production: A review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8(2), 485–496. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0296-0>

- Melero, J. A., Bautista, L. F., Iglesias, J., Morales, G., & Sánchez-Vazquez, R. (2014). Production of biodiesel from waste cooking oil in a continuous packed bed reactor with an agglomerated Zr-SBA-15/bentonite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, *145*, 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.050>
- Mohd Laziz, A., KuShaari, K., Azeem, B., Yusup, S., Chin, J., & Denecke, J. (2020). Rapid production of biodiesel in a microchannel reactor at room temperature by enhancement of mixing behaviour in methanol phase using volume of fluid model. *Chemical Engineering Science*, *219*, 115532. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115532>
- Mumtaz, M. W., Adnan, A., Mukhtar, H., Rashid, U., & Danish, M. (2017). Biodiesel Production Through Chemical and Biochemical Transesterification. In *Clean Energy for Sustainable Development* (pp. 465–485). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805423-9.00015-6>
- Perera, F. (2017). Pollution from Fossil-Fuel Combustion is the Leading Environmental Threat to Global Pediatric Health and Equity: Solutions Exist. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *15*(1), 16. <https://doi.org/10.3390/ijerph15010016>
- Reşitoğlu, İ. A., Altinişik, K., & Keskin, A. (2015). The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *17*(1), 15–27. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0793-9>
- Rinaldi, R., Garcia, C., Marciniuk, L. L., Rossi, A. V., & Schuchardt, U. (2007). Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, *30*(5), 1374–1380. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500054>

- Singh, V., Yadav, M., & Sharma, Y. C. (2017). Effect of co-solvent on biodiesel production using calcium aluminium oxide as a reusable catalyst and waste vegetable oil. *Fuel*, *203*, 360–369. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.111>
- Speight, J. G. (2020). Hydrocarbons from crude oil. In *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes* (pp. 95–142). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809923-0.00003-5>
- 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. *Progress in Energy and Combustion Science*, *74*, 239–303. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001>

ANEXO A: RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN PELLET BENTO

ANEXO B: RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN PELLET BALB3

ANEXO C: ANÁLISIS ANOVA

Análisis ANOVA para los resultados de conversión bajo una alimentación con flujo de 1 mL/h.

<i>Anova: Single Factor</i>						
SUMMARY						
<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>		
Column 1	2	191.82015	95.910075	33.454973		
Column 2	2	194.8222	97.4111	13.4048064		
ANOVA						
<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	2.25307605	1	2.25307605	0.09616247	0.78581437	18.5128205
Within Groups	46.8597794	2	23.4298897			
Total	49.1128555	3				

Análisis ANOVA para los resultados de conversión bajo una alimentación con flujo de 2 mL/h.

<i>Anova: Single Factor</i>						
SUMMARY						
<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>		
Column 1	2	126.60135	63.300675	4.5061521		
Column 2	2	200	100	0		
ANOVA						
<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	1346.8405	1	1346.8405	597.77851	0.0016687	18.512821
Within Groups	4.5061521	2	2.2530761			
Total	1351.3466	3				

Análisis ANOVA para los resultados de conversión bajo una alimentación con flujo de 4 mL/h.

Anova: Single Factor						
SUMMARY						
Groups	Count	Sum	Average	Variance		
Column 1	2	120.59725	60.298625	112.6538		
Column 2	2	192.82425	96.412125	25.745694		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1304.1849	1	1304.1849	18.846671	0.0491786	18.512821
Within Groups	138.3995	2	69.199748			
Total	1442.5844	3				

Análisis ANOVA para los resultados de conversión bajo una alimentación con flujo de 8 mL/h.

Anova: Single Factor						
SUMMARY						
Groups	Count	Sum	Average	Variance		
Column 1	2	75.5665	37.78325	72.0984336		
Column 2	2	174.63415	87.317075	4.5061521		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	2453.59982	1	2453.59982	64.0588235	0.01525437	18.5128205
Within Groups	76.6045857	2	38.3022929			
Total	2530.2044	3				