

Escuela Superior Politécnica del Litoral
Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

“Conceptualización de un reactor de flujo pistón para la producción eco amigable de biodiésel usando un catalizador sintetizado a partir de cáscara de huevo”

Proyecto Integrador

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Paúl Sebastián Álvarez Matute

Laura Alejandra Villavicencio Gordon

Guayaquil - Ecuador

Año: 2023

Dedicatoria

El presente proyecto lo dedico a mis padres por su constante motivación a siempre superarme y seguir adelante a pesar de las dificultades que se presenten en el camino.

A mis abuelos, ya que sé que desde la distancia y desde el cielo me cuidan y guían cada una de mis decisiones.

A mis hermanos, que indirectamente me enseñan a trabajar para lograr mis objetivos y a superarme con nuevos desafíos.

A mi Goli, que con su presencia bastaba para mejorar mi día y recargar energías para seguir trabajando.

A mí, por no permitirme claudicar en los momentos donde todo se sentía perdido.

Laura Alejandra Villavicencio Gordon.

Dedicatoria

El presente proyecto lo dedico a mi mamá que con su amor y apoyo incondicional me dio la fuerza para seguir adelante y nunca rendirme.

Esta tesis es un tributo a todo el sacrificio y esfuerzo que has dedicado en mi para que pueda superarme en la vida. Gracias por todas las enseñanzas y consejos que me han permitido culminar mi carrera universitaria.

Este logro no solo es mío, sino también tuyo.

Paúl Sebastián Alvarez Matute

Agradecimientos

Le agradezco a Dios y al Espíritu Santo por haberme dado la sabiduría para enfrentar este desafío.

A los profesores cuyo apoyo fue de gran importancia para la ejecución de este proyecto, en especial a la Ing. Myriam Santos, el Dr. Joan Vera y al Ing. Tyron Alcívar.

A mi tutora Andrea Barcia que en conjunto al Ing. Luis Vaca nos ayudaron a buscar soluciones a las dificultades que se presentaron.

A mis compañeros de carrera que me permitieron desahogarme con ellos en los momentos de mayor presión y frustración.

A todas aquellas personas que sin saberlo aportan su granito de arena.

Laura Alejandra Villavicencio Gordon

Agradecimientos

Agradezco principalmente a Dios por haberme dado la sabiduría y fortaleza necesaria para superar este reto y avanzar con paso firme hacia mis objetivos.

A mi familia y amigos por siempre estar a mi lado en los momentos más difíciles.

A mi tutora Andrea Barcia y al Ing. Luis Vaca por toda la guía y consejos que nos dieron para sacar este trabajo adelante.

A todos los profesores que nos apoyaron, en especial a la Ing. Myriam Santos, el Dr. Joan Vera y al Ing. Tyron Alcívar por brindarnos su ayuda en varios aspectos relacionados a la ejecución de este proyecto.

Paúl Sebastián Alvarez Matute

Declaración Expresa

Nosotros *Paúl Sebastián Álvarez Matute* y *Laura Alejandra Villavicencio Gordon* acordamos y reconocemos que:

La titularidad de los derechos patrimoniales de autor (derechos de autor) del proyecto de graduación corresponderá al autor o autores, sin perjuicio de lo cual la ESPOL recibe en este acto una licencia gratuita de plazo indefinido para el uso no comercial y comercial de la obra con facultad de sublicenciar, incluyendo la autorización para su divulgación, así como para la creación y uso de obras derivadas. En el caso de usos comerciales se respetará el porcentaje de participación en beneficios que corresponda a favor del autor o autores.

La titularidad total y exclusiva sobre los derechos patrimoniales de patente de invención, modelo de utilidad, diseño industrial, secreto industrial, software o información no divulgada que corresponda o pueda corresponder respecto de cualquier investigación, desarrollo tecnológico o invención realizada por mí/nosotros durante el desarrollo del proyecto de graduación, pertenecerán de forma total, exclusiva e indivisible a la ESPOL, sin perjuicio del porcentaje que me/nos corresponda de los beneficios económicos que la ESPOL reciba por la explotación de mi/nuestra innovación, de ser el caso.

En los casos donde la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) de la ESPOL comunique a los autores que existe una innovación potencialmente patentable sobre los resultados del proyecto de graduación, no se realizará publicación o divulgación alguna, sin la autorización expresa y previa de la ESPOL.

Guayaquil, 26 de enero del 2023.



Paúl Sebastián Álvarez Matute



Laura Alejandra Villavicencio Gordon

Evaluadores



Ing. Nadia Flores, M.Sc.

Profesor de Materia

Ing. Andrea Barcia, M.Sc.

Tutor de proyecto

Resumen

La producción de biodiésel a partir de aceite de cocina usado ha sido un tema de gran interés en los últimos años y comúnmente se emplean catalizadores homogéneos obtenidos a partir de la química convencional. Con el fin de hacer este proceso más amigable con el medio ambiente se plantea el uso de un catalizador sólido obtenido a partir de cáscaras de huevo, previo a la conceptualización de un reactor de flujo pistón que pueda ejecutar la operación.

Las cáscaras de huevo fueron calcinadas a 900°C por 3 horas y su correcta conversión a óxido de calcio fue corroborada mediante FTIR. Empleando un diseño experimental factorial 3^2 , se determinó que las mejores condiciones corresponden a una RM aceite: metanol de 1:9 y 3% w/w de concentración de catalizador. Mediante una simulación en python se establecieron las dimensiones del reactor de flujo pistón que con una cama catalítica de 2.05 m, tiempo de residencia de 30 minutos y un volumen de 30 ml se obtuvo una conversión del 90%.

El uso de desechos como la cáscara de huevo y aceite de cocina residual como materia prima del proceso de manufactura de biodiésel son una buena alternativa para fomentar la economía circular manteniendo buenos rendimientos.

Palabras Clave: Cáscara de huevo, biodiésel, rendimiento, catalizador.

Abstract

The production of biodiesel from waste cooking oil has been a topic of great interest in recent years, and homogeneous catalysts obtained from conventional chemistry are commonly used. In order to make this process more environmentally friendly, the use of a solid catalyst derived from eggshells is proposed, prior to the conceptualization of a piston flow reactor that can carry out the operation.

Eggshells were calcined at 900°C for 3 hours, and their proper conversion to calcium oxide was confirmed by FTIR. Using a 3² factorial experimental design, it was determined that the optimal conditions correspond to an oil-to-methanol molar ratio of 1:9 and a catalyst concentration of 3% w/w. Through a Python simulation, the dimensions of the piston flow reactor were established, revealing that with a catalytic bed of 2.05 m, a residence time of 30 minutes, and a volume of 30 ml, a conversion of 90% can be achieved.

The use of waste materials such as eggshells and waste cooking oil as raw materials for the biodiesel manufacturing process is a promising alternative to promote circular economy principles and achieving high yields.

Keywords: Eggshell, biodiesel, yield, catalyst.

Índice General

Resumen.....	I
Abstract.....	II
Índice General.....	III
Abreviaturas.....	V
Simbología.....	VI
Índice de figuras.....	VIII
Índice de tablas.....	X
Capítulo 1.....	1
1. Introducción.....	2
1.1. Descripción del problema.....	3
1.2. Justificación del problema.....	4
1.3. Objetivos.....	5
1.3.1. Objetivo general.....	5
1.3.2. Objetivos específicos.....	6
1.4. Marco teórico.....	6
1.4.1. Síntesis del biodiésel.....	6
1.4.2. Catálisis homogénea.....	8
1.4.3. Catálisis heterogénea.....	9
1.4.4. Diseño del reactor.....	10
Capítulo 2.....	13
2. Metodología.....	14
2.1. Preparación y caracterización del catalizador.....	14
2.2. Diseño experimental.....	16
2.3. Preparación del biodiésel.....	16
2.3.1. Sistema de reacción.....	17
2.3.2. Activación del catalizador.....	17
2.3.3. Reacción de transesterificación.....	18

2.3.5. Rendimiento.....	19
2.4. Diseño conceptual del reactor	19
2.5. Análisis económico	20
Capítulo 3.....	22
3. Resultados y análisis.....	23
3.1. Caracterización del catalizador	23
3.2. Diseño experimental.....	24
3.3. Diseño conceptual del reactor	28
3.4. Análisis económico	35
Capítulo 4.....	38
4. Conclusiones y recomendaciones.....	39
4.1. Conclusiones	39
4.2. Recomendaciones.....	40
Referencias.....	42
Apéndices.....	44
Apéndice A: Propiedades fisicoquímicas de los compuestos	44
Apéndice B: Análisis de varianza del diseño experimental.....	44
Apéndice C: Análisis económico y flujo de caja del proyecto	45
Apéndice D: Evidencia de la experimentación.....	48

Abreviaturas

ANOVA	Análisis de varianza
ASTM	American Society for Testing and Materials
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
DCF	Discounted cash flow
DCCF	Discounted cumulative cash flow
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos
GEI	Gases de efecto invernadero
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
INEN	Instituto Ecuatoriano de Normalización
LAQUINS	Laboratorio de análisis químico e instrumental
NDCF	Non-discounted cash flow
PVC	Policloruro de vinilo
TIR	Tasa interna de retorno
VAN	Valor actual neto

Simbología

%	Porcentaje
ρ	Densidad
μ	Viscosidad dinámica
% w/w	Porcentaje peso/peso
°C	Grados centígrados
C_{TG}	Concentración molar de triglicéridos
C_M	Concentración molar de metanol
C_{R0}	Concentración molar inicial de FAME
C_R	Concentración molar de FAME
C_{cat}	Concentración molar del catalizador
CaO	Óxido de calcio
CO ₂	Dióxido de carbono
CaCO ₃	Carbonato de calcio
cm	Centímetros
g	Gramos
gal	Galones
h	Horas
K	Parámetro de afinidad de sitios activos en el catalizador
km	Velocidad de reacción específica
KOH	Hidróxido de potasio
mg	Miligramos
m_{cat}	Masa de catalizador

min	Minutos
ml	Mililitros
mm	Milímetros
PM	Peso Molecular
RM	Relación molar
rpm	Revoluciones por minuto
μm	Micrómetros
V	Volumen
v_0	Flujo volumétrico o caudal
τ	Tiempo de residencia

Índice de figuras

Figura 1-1. Mecanismo general de la reacción de transesterificación.....	7
Figura 1-2. Mecanismo de reacción de transesterificación empleando óxido de calcio.....	8
Figura 2-1. Esquema metodológico del proyecto	14
Figura 2-2. Pasos para síntesis del catalizador	15
Figura 2-3. Sistema usado para llevar a cabo la reacción.....	17
Figura 3-1. Espectro FTIR de cáscaras de huevo crudas y calcinadas (óxido de calcio)	24
Figura 3-2. Efecto predictivo de la relación molar aceite: metanol sobre el rendimiento de la reacción.....	27
Figura 3-3. Efecto predictivo de la concentración del catalizador sobre el rendimiento de la reacción.....	28
Figura 3-4. Perfil de concentración molar de la transesterificación de aceite de palma a 60 °C con RM 1:9 y 3 % CaO en un reactor tubular	29
Figura 3-5. Esquema del reactor de flujo pistón a escala laboratorio.....	30
Figura 3-6. Conversión de FAME vs tiempo de residencia variando la temperatura.....	32
Figura 3-7. Conversión de FAME vs tiempo de residencia variando la relación molar aceite: metanol.....	34
Figura 3-8. Conversión de FAME vs tiempo de residencia variando la concentración del catalizador	35
Figura 3-9. Diagrama de flujo de caja del proyecto	37
Figura D-1 Productos de las reacciones posterior a la separación. a) RM 1:4, catalizador al 3% w/w. b) RM 1:9, catalizador al 3% w/w. c) RM 1:12, catalizador al 3% w/w.....	48
Figura D-2 Resultado de la separación por centrifugación.....	48

Figura D-3 Adsorción del glicerol sobre la superficie catalítica	49
Figura D-4 Lavado del biodiésel	49

Índice de tablas

Tabla 3.1. <i>Resultados del diseño experimental</i>	25
Tabla 3.2. <i>Propiedades del biodiésel obtenidas en el laboratorio</i>	26
Tabla 3.3. <i>Diseño conceptual del reactor de flujo pistón</i>	30
Tabla 3.4 <i>Resultados del análisis económico del proyecto</i>	36
Tabla A.1. <i>Propiedades fisicoquímicas del aceite de palma usado</i>	44
Tabla A.2. <i>Propiedades fisicoquímicas del metanol</i>	44
Tabla A.3. <i>Propiedades fisicoquímicas del óxido de calcio</i>	44
Tabla B.1. <i>Resultados de la validación de supuestos del ANOVA</i>	44
Tabla B.2. <i>Resultados del ANOVA</i>	45
Tabla C.1. <i>Costo de materiales para la construcción de un reactor batch y tubular a escala laboratorio</i>	45
Tabla C.2. <i>Costos por materia prima para un reactor batch y tubular</i>	46
Tabla C.3. <i>Costos por servicios en la operación de un reactor batch y tubular</i>	46
Tabla C.4. <i>Ingreso neto por la venta de productos obtenidos en un reactor batch y tubular</i>	46
Tabla C.5. <i>Flujo de caja para un proceso con reactor batch</i>	47
Tabla C.6. <i>Flujo de caja para un proceso con reactor tubular</i>	47

Capítulo 1

1. Introducción

El petróleo es la fuente predilecta de energía de la sociedad actual ya que partir de él se obtienen combustibles, grasas, aceites, lubricantes, e incluso asfalto para la construcción de carreteras. Desafortunadamente, el uso del petróleo y sus derivados contribuye en gran manera al deterioro del medio ambiente por sus altas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) (University of Costa Rica, s/f).

De acuerdo con los Objetivos de Desarrollo Sostenible establecidos por la ONU en el 2015, el enfoque de la sociedad debe estar en la búsqueda de formas menos contaminantes de energía que no pongan en riesgo la disponibilidad de los recursos para las generaciones futuras; una forma de hacer esto es incursionando en el ámbito de los biocombustibles (Organización de las Naciones Unidas, 2022).

El biodiésel es un biocombustible que se puede usar como sustituto del diésel convencional ya que tiene una estructura química similar. Las ventajas de este biocombustible es que no contiene azufre y se ha comprobado que durante su combustión emite un 55% menos de gases contaminantes en comparación al diésel (Solano & Ricky, 2012).

Se puede obtener biodiésel a partir de aceites vegetales, grasas de animales e incluso a partir de aceites usados (U.S Department of Energy, 2009). La ventaja principal de sintetizarlo de aceites residuales es que no se pone en riesgo la seguridad alimentaria de la población ya que no se genera una competencia entre el sector alimenticio y el energético.

Por otro lado, el proceso de transesterificación emplea principalmente catalizadores homogéneos sintetizados a partir de procesos convencionales que son altamente contaminantes por lo que se abren las puertas hacia el uso de catalizadores heterogéneos que se puedan

sintetizar a partir de residuos como cáscara de huevo, huesos de pollo, conchas de moluscos y cáscara de banana ya estos residuos tienen un alto contenido en minerales como el calcio, potasio y magnesio que pueden ser aprovechados en la reacción de transesterificación del aceite (Awogbemi et al., 2021).

La producción de biodiésel se suele hacer por lotes y dado que esto requiere largos tiempos de operación y alta mano de obra se buscan formas alternativas de mejorar este proceso mediante la implementación de reactores de flujo continuo (Fogler, 2008).

1.1. Descripción del problema

La tendencia energética exige sustituir los combustibles tradicionales por otros más amigables con el medio ambiente, ya que se obtienen a partir de fuentes no renovables cuyo acceso se verá limitado en un futuro.

El biodiésel es una alternativa viable para sustituir al diésel convencional, este se puede obtener a partir de aceite de cocina usado. En el Ecuador, la empresa la Fabril ya incursionó en este ámbito, pero dada la poca rentabilidad del proceso decidió recolectar el aceite usado y exportarlo hacia Holanda para que ellos se encarguen de su conversión (Serrano, 2022). Cabe recalcar, que actualmente los gestores ambientales están copiando este modelo de gestión donde se compra aceite usado para exportarlo.

Un factor que encarece el proceso de obtención de biodiésel es el tipo de catalizador, ya que se suelen usar catalizadores homogéneos lo cuales requieren técnicas más sofisticadas para su recuperación y su poca reusabilidad aumenta los gastos por adquisición de dicha sustancia (Syakirah Talha & Sulaiman, 2016).

Según un estudio realizado en marzo de 2020, el costo de producción de biodiésel a partir de aceite residual es de \$3.44 por galón, para poder generar ganancias se tendría que comercializar el biodiésel a un precio más alto (Riofrío Zambrano, 2020). Por otro lado, según reporta la EP Petroecuador producir 1 galón diésel cuesta \$3.31 y gracias a los subsidios del gobierno se comercializa a \$2.84 el galón. Por lo que, de presentarse la oportunidad de escoger, los usuarios se inclinarían por la opción más económica, siendo está el diésel proveniente de fuentes fósiles.

1.2. Justificación del problema

Utilizar biodiésel para sustituir al diésel convencional es un alternativa eco-amigable que permitirá disminuir las emisiones de dióxido de carbono por quema de combustibles, ya que este biocombustible emite incluso menos cantidad que el fijado en las plantas por el proceso de la fotosíntesis (Coello Guevara & Castro Pareja, 2008).

Además de las ventajas ambientales que presenta el uso de biodiésel, las mejores propiedades de este en comparación con el diésel también proveen ventajas en cuanto a funcionamiento. Por ejemplo, el número de cetano del biodiésel es mayor al del diésel, lo que permite disminuir el retraso de la ignición y su alto grado de lubricación genera menos desgaste en el motor (Nolasco et al., 2018).

Cambiar la forma convencional en la que se lleva a cabo el proceso de obtención de biodiésel de batch a continuo, permite disminuir los tiempos de operación ya que el proceso por lotes requiere de cargar y descargar sustancias por cada lote producido lo cual también incurre en un incremento en la mano de obra (Fogler, 2008). A pesar de los inconvenientes que presenta un reactor batch, llevar a cabo experimentaciones para obtener las mejores

condiciones de reacción es una ventaja que facilita el escalamiento del proceso a flujo continuo.

Con la correcta optimización de las variables, es posible disminuir el costo de producción del biodiésel haciéndolo más rentable, por ejemplo, un estudio realizado en torno a este proceso en un reactor batch a 45°C, dio como resultado un costo de producción de 0.26 \$/kg de biodiésel producido. Este valor es menor en un 67.37% a los costos obtenidos en otras propuestas similares (Alcívar Espinoza & Risco Bravo, 2022).

Por otro lado, aprovechar residuos como la cáscara de huevo para sintetizar el catalizador heterogéneo, disminuye los costos por adquisición de catalizador y permite dar valor comercial a un desecho utilizado para el compostaje. Este catalizador puede ser usada durante varios ensayos. Según el estudio presentado Goli & Sahu (2018), el catalizador de óxido de calcio puede ser reusado hasta 5 veces sin manifestar cambios representativos en el rendimiento del proceso.

Además, una empresa que genere o gestione aceite residual en el país puede transformar este residuo en biodiésel y usarlo en los equipos de su proceso como calderas a diésel y, así, se pone en práctica la economía circular.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

- Diseñar conceptualmente un reactor de flujo pistón a escala de laboratorio que lleve a cabo la reacción de transesterificación de aceite usado empleando un catalizador de origen residual (cáscara de huevo) para la producción eco amigable de biodiésel mediante la aplicación de ecuaciones de diseño.

1.3.2. Objetivos específicos

- Obtener las condiciones de reacción que permitan el mayor rendimiento mediante la aplicación de un diseño experimental en condiciones batch.
- Establecer los parámetros del diseño conceptual del reactor de flujo pistón a partir de las condiciones obtenidas del diseño experimental.
- Determinar la rentabilidad del proceso empleando un análisis económico que contemple los costos operativos de la reacción de transesterificación.

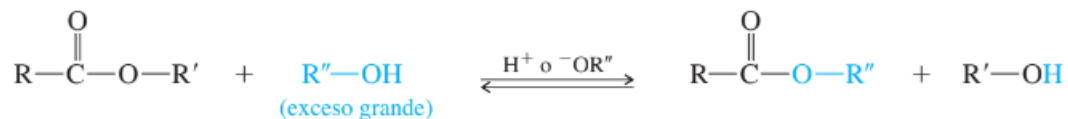
1.4. Marco teórico

1.4.1. Síntesis del biodiésel

El biodiésel es un combustible renovable compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena de cadena larga caracterizado por su alto contenido de oxígeno (10%), lo que se traduce en una combustión completa, menor emisiones de monóxido de carbono, de material particulado y hasta un 78% de dióxido de carbono en un ciclo de combustión comparado con el diésel (Mishra & Goswami, 2018).

Este se produce a partir de la reacción de transesterificación de triglicéridos provenientes de aceites vegetales o grasas animales con un alcohol de bajo peso molecular, comúnmente metanol, en presencia de un catalizador para lograr el intercambio de los grupos alcoxi del éster y el alcohol mediante una sustitución nucleofílica de dos pasos (Wade, 2011). Este proceso también es denominado metanólisis por el alcohol que es utilizado como reactivo e exceso (metanol).

Figura 1-1. Mecanismo general de la reacción de transesterificación



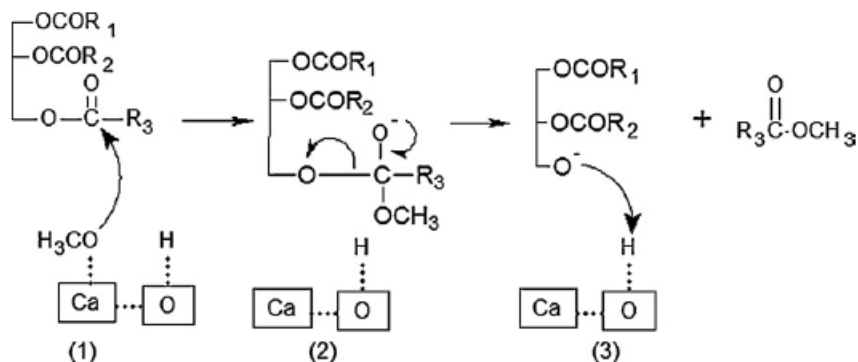
Nota. Tomado de Wade (2011)

El catalizador puede ser de carácter ácido o básico, pero se prefiere los de naturaleza alcalina por su facilidad para reaccionar a bajas temperaturas, presión atmosférica, bajas relaciones molares y cortos tiempos de reacción (Carlucci, 2022).

En la figura 2 se muestra el mecanismo de reacción específico cuando se usa como catalizador al óxido de calcio para la transesterificación de aceite al actuar como una base de Lewis. En el primer paso de la reacción el ion metóxido, formado por la interacción entre el catalizador y el metanol, ataca al carbono del grupo carbonilo de una molécula de triglicérido formando un intermediario tetraédrico.

El segundo paso es la eliminación del grupo alcoxi donde se produce un anión de diglicérido y una molécula de éster metílico. Finalmente, la carga se estabiliza mediante la adición de un protón proveniente de la superficie catalítica. Esta secuencia de pasos continúa hasta que los grupos carbonilos faltantes sean atacados por el ion metóxido dando lugar a una molécula de glicerol, tres de ésteres metílicos y la regeneración del catalizador (Boey et al., 2011).

Figura 1-2. Mecanismo de reacción de transesterificación empleando óxido de calcio



Nota. Tomado de Boey et al. (2011)

La clasificación del biodiésel obtenido dependerá del origen de la materia prima empleada para su obtención. Los de primera y segunda generación utilizan aceites sin usar comestibles y no comestibles respectivamente, mientras que el biodiésel de tercera generación utiliza aceite residual lo que permite eliminar los inconvenientes que se generan por la sobreexplotación de los recursos (Singh et al., 2021).

ul Haq Ayesha Akram & Rafatullah (2021) en su artículo, realizaron una comparación con relación a los resultados obtenidos implementando aceite residual proveniente de diferentes fuentes (industria y restaurantes). Los rendimientos obtenidos rondan entre 85.22% - 91.61%, concluyendo que esta alternativa da buenos resultados si está acompañado de las condiciones óptimas de reacción y un correcto pretratamiento al aceite residual.

1.4.2. Catálisis homogénea

En la catálisis homogénea, el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos lo que provee de varias ventajas como las altas tasas de reacción y

selectividad que conllevan a mayores rendimientos. Esto se da ya que tienen una mayor actividad al no estar limitados mayormente por la transferencia de masa de los compuestos. A manera convencional, la transesterificación del aceite residual emplea catalizadores homogéneos como el hidróxido de potasio, metóxido de sodio y el hidróxido de sodio ya que son buenos nucleófilos (Carlucci, 2022).

No obstante, los costos debido a la demanda energética son altos ya que se requieren procesos de separación adicionales para obtener productos de mayor pureza, también se necesita mayor cantidad de agua para el lavado de estos, además de una etapa para el tratamiento del agua residual por su alta alcalinidad (Thangaraj et al., 2019).

1.4.3. Catálisis heterogénea

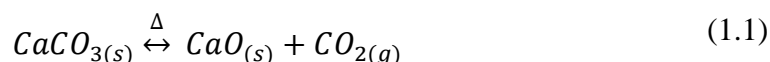
En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase diferente a los reactivos, usualmente son sistemas sólido-líquido donde la reacción se da por la adsorción y desorción entre los reactivos y los sitios activos presentes en la superficie del catalizador (Thangaraj et al., 2019)

A diferencia de los catalizadores homogéneos, este tipo de catalizador se destaca por su fácil separación y gran reusabilidad lo que incide directamente en el impacto ambiental del proceso y el costo final de los productos. Además, la fácil regeneración de los sitios activos por métodos térmicos hace que su uso sea atractivo (Singh et al., 2020).

Los catalizadores heterogéneos más comunes para la transesterificación de aceite suelen ser óxidos metálicos de magnesio, zinc y calcio; compuestos sintéticos

como resinas, también se puede tener catalizadores soportados con alúmina y mezclas con otros metales (Syakirah Talha & Sulaiman, 2016).

El óxido de calcio como catalizador heterogéneo presenta gran potencial por su capacidad de reutilización, su tolerancia a los ácidos grasos libres permite que se pueda usar aceite residual o de menor calidad. Este se obtiene mediante la descomposición térmica del carbonato de calcio (ecuación (1.1)) contenido en las cáscaras de huevo reduciendo los gastos por compra de reactivos, y su baja corrosividad evita que ocurran daño a los equipos (Boey et al., 2011).



1.4.4. Diseño del reactor

Para la ingeniería de las reacciones químicas es importante determinar las dimensiones del reactor que permitan transformar eficientemente la materia prima a un producto terminado. Esto se logra cuando se establece la ecuación de diseño del reactor con el que se está trabajando a partir de un balance molar diferencial, el modelo cinético de la reacción y las condiciones iniciales que permitan evaluar el grado de conversión que se obtiene al final del proceso (Fogler, 2008).

Contar con la cinética de la reacción permite tener noción de lo ocurre durante la reacción ya que esta relaciona matemáticamente la tasa a la que se consume o se genera una sustancia con su concentración a condiciones de operación específicas (Fogler, 2008).

Miladinović et al. (2014) desarrolló un modelo cinético para la reacción de transesterificación de aceites con metanol usando un catalizador heterogéneo de óxido

de calcio a 60 °C. De manera general, la reacción viene dada por la siguiente ecuación estequiométrica:



Donde TG corresponde a los triglicéridos, M al metanol, R a los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y G al glicerol. Por otro lado, el modelo en cuestión realiza las siguientes asunciones:

- Al inicio de la reacción el sistema es trifásico, que corresponden a dos líquidos inmiscibles (aceite y metanol) y un sólido (catalizador).
- La concentración de monoglicéridos y diglicéridos durante la reacción son despreciables ya que consumen lo suficientemente rápido para no cuenten en el modelo cinético.
- La reacción ocurre mayormente en la superficie del catalizador y la tasa de transferencia de adsorción del metanol con los sitios activos no limita el proceso.
- La cinética de la reacción tiene forma sigmoideal debido a que en un inicio se ve limitada por la tasa de transferencia de masa de los triglicéridos con los sitios activos del catalizador.
- La tasa de desorción de los productos no limita el proceso en general.
- Se ignora la neutralización con los ácidos grasos libres debido al bajo contenido de estos en el aceite empleado como reactivo.

Finalmente, la ecuación de diseño viene dada por la siguiente ecuación:

$$-\frac{dC_{TG}}{d\tau} = k_m * \frac{C_{TG}}{K + C_{TG}} * (C_{R0} + C_R) \quad (1.3)$$

$$k_m = 0.045 * C_{M0} * C_{cat} \quad (1.4)$$

$$K = 0.813 * C_{M0} * C_{cat} \quad (1.5)$$

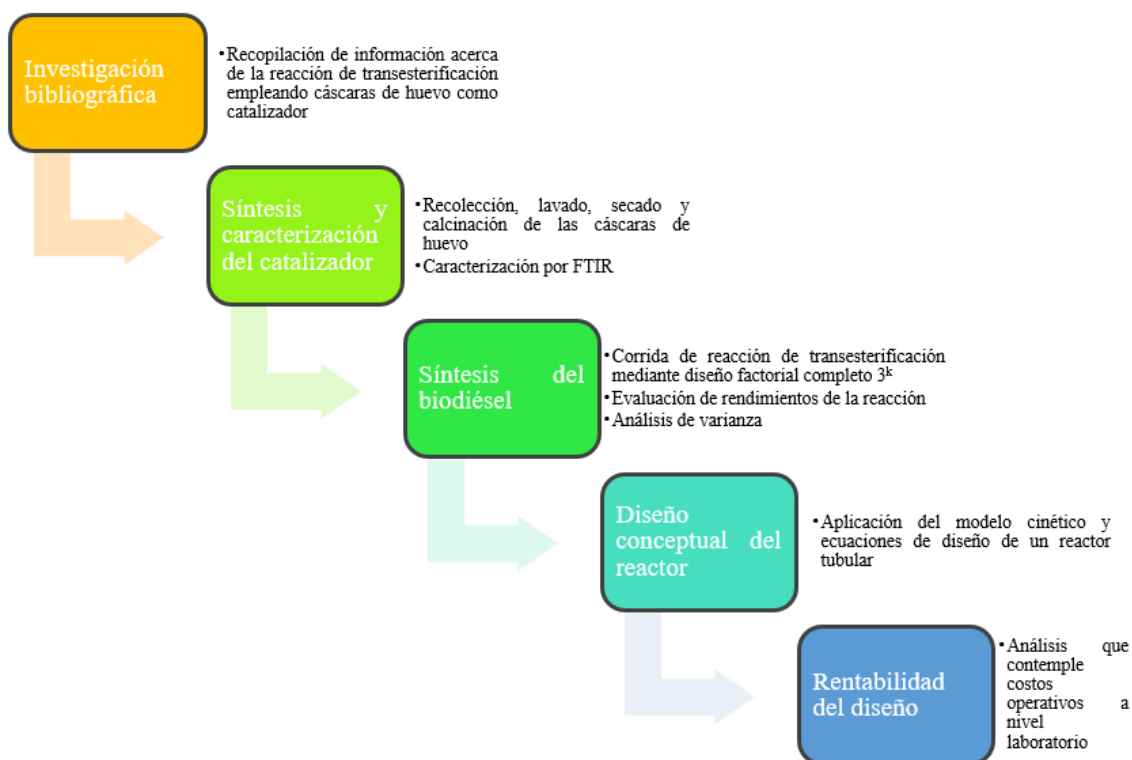
Donde C_{TG} representa la concentración de los triglicéridos, C_{M0} la concentración inicial de metanol, C_{cat} la concentración del catalizador, K un parámetro acerca de la afinidad con los sitios activos, k_m la velocidad de reacción específica, C_{R0} es una concentración hipotética de FAME para evitar indeterminaciones matemáticas, C_R la concentración de FAME y τ el tiempo de residencia en el reactor (Miladinović et al., 2014).

Capítulo 2

2. Metodología

En la figura 2.1 se resume la metodología que se empleó en el desarrollo del presente proyecto integrador.

Figura 2-1. Esquema metodológico del proyecto



2.1. Preparación y caracterización del catalizador

El catalizador de óxido de calcio (CaO) se elaboró a partir de cáscaras de huevo de gallina provenientes de residuos domésticos. Se escogió este residuo por su alto contenido de carbonatos de calcio y la posibilidad de convertirlos en óxido de calcio mediante descomposición térmica.

Para sintetizar el catalizador fue necesario someter a las cáscaras de huevo a varios procesos:

- Remoción de la membrana interna; para esto se remojaron las cáscaras de huevo por 2 horas en agua corriente para que se despegue más fácil dicha membrana.
- Lavar 2 veces con agua destilada a temperatura ambiente para remover impurezas.
- Secar en una estufa por 24 horas a 105°C.
- Triturar las cáscaras secas en un mortero.
- Tamizar con un tamiz de granulometría con un tamaño de poro de 150 μm .
- Calcinar en una mufla durante 3 horas a 900°C para obtener un polvo fino de color blanco.
- Almacenar en un desecador hasta el momento de su uso.

Figura 2-2. *Pasos para síntesis del catalizador*



Para corroborar que el catalizador se sintetizó correctamente se realizaron pruebas de caracterización como el FTIR en el Laboratorio de Análisis Químicos Instrumental (LAQUINS) de la ESPOL, las muestras analizadas fueron la cáscara de huevo sin calcinar

y la cáscara de huevo calcinada con el fin de corroborar la efectiva descomposición de los carbonatos y su conversión a óxido de calcio.

2.2. Diseño experimental

Con respecto a la experimentación, se escogió como variables independientes la relación molar aceite: metanol y concentración del catalizador, considerando para cada uno de estos tres niveles cuantitativos siendo de 1:4, 1:9, 1:12 para la primera variable y 1, 3 y 5 % $\frac{w_{cat}}{w_{aceite}}$ para la segunda. En cambio, la variable de respuesta fue el rendimiento que viene dado por la conversión de ácidos grasos a ésteres metílicos de ácidos grasos.

Se usó un diseño factorial completo 3^k con el que se determinó el número de corridas necesarias, de tal forma se ejecutaron todas las combinaciones posibles entre los niveles de cada una de las variables independientes evitando así redundancias en los experimentos (Fernández Bao, 2020).

Una vez que se obtuvieron los resultados, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) multifactorial empleando el software estadístico Rstudio con el cual se verificó la significancia e influencia entre los factores escogidos en cuando al rendimiento obtenido en cada prueba.

2.3. Preparación del biodiésel

El aceite de palma empleado para la reacción fue comprado en un supermercado local de la ciudad de Guayaquil, mientras que el metanol al 99.9% fue facilitado por el laboratorio de termodinámica y cinética de ESPOL. Cabe recalcar, que se usó un aceite nuevo con el fin de tener homogeneidad en cuanto a las propiedades del aceite a lo largo

de la experimentación y también se calentó dicho aceite a 400°C por 2 horas para simular un aceite residual.

2.3.1. Sistema de reacción

Para llevar a cabo la reacción se necesitó de una plancha de calentamiento con agitación, un cristalizador, un balón de fondo plano de 3 bocas de 250 ml, un agitador magnético, un termómetro, y un condensador.

Sobre la plancha de calentamiento se colocó el cristalizador con agua para realizar un baño María y tener un calentamiento más uniforme, dentro de este se colocó el balón de 3 bocas conectado a un condensador para evitar tener pérdidas de metanol ya que esto afectaría a la relación molar.

Figura 2-3. Sistema usado para llevar a cabo la reacción



2.3.2. Activación del catalizador

Para facilitar el proceso de activación del catalizador se mezclaron las cantidades necesarias de metanol y catalizador durante 30 minutos a 400 rpm y a una temperatura constante de 60°C (Miladinović et al., 2014). La masa de catalizador y

los moles de metanol dependían de la cantidad de aceite que se iba a usar ya que esta sustancia es la que limita la reacción.

Para el catalizador se usaron concentraciones máxicas de 1, 3, y 5 %w/w con respecto al aceite y para determinar el volumen de metanol se usaron 3 relaciones molares aceite-metanol (1:4, 1:9, 1:12). Para convertir los moles de metanol a volumen se usó su peso molecular y su densidad.

x: moles de aceite

y: moles de metanol

z: toma los valores de 4, 9 o 12 dependiendo de la relación molar

$$y = x * z$$

$$V_{metanol} = y * \frac{PM_{metanol}}{\rho_{metanol}} \quad (2.1)$$

Donde:

$$PM_{metanol} = 32.04 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{metanol} = 0.792 \text{ g/mL}$$

2.3.3. Reacción de transesterificación

Posterior a la activación del catalizador se agregó la cantidad de aceite de palma necesaria. Este aceite fue previamente calentado a la temperatura de la reacción (60° C), se aumentó la agitación a 600 rpm y el tiempo de reacción de 3 horas.

2.3.4. Separación y obtención del biodiesel

Para separar el producto de la reacción del catalizador se centrifugó por 15 minutos a 3500 rpm a temperatura ambiente. Posteriormente se llevó la sustancia recuperada al rotavapor para remover el exceso de metanol que no reaccionó.

Por decantación se separó el biodiésel del subproducto de la reacción (glicerol), posteriormente se lavó la fase del biodiésel con agua destilada a 60°C las veces necesarias hasta que se obtuvo un pH de 7 para el agua del lavado, después se removió el exceso de agua mediante un secado en estufa a 105°C durante 2 horas.

2.3.5. Rendimiento

El rendimiento fue calculado en función a la cantidad en gramos que se obtuvo de cada una de las corridas experimentales en relación con la masa inicial de aceite empleado para llevar a cabo la reacción. La relevancia de calcular este parámetro es que permitió obtener las condiciones que más favorecen a la reacción y de esta manera tener un punto de partida para el diseño conceptual del reactor de lecho empacado.

La ecuación utilizada fue:

$$\%Rendimiento = \frac{\text{masa de biodiésel (g)}}{\text{masa de aceite (g)}} * 100 \quad (2.2)$$

2.4. Diseño conceptual del reactor

Se realizó el diseño conceptual del reactor utilizando las condiciones que generaron el rendimiento más alto en un reactor batch para la reacción de transesterificación, así como el modelo cinético establecido por (Miladinović et al., 2014)

La simulación matemática del modelo fue ejecutada en la página web Colab de Google que cuenta con el lenguaje de programación Python, adicional se exportaron las librerías numpy, matplotlib y scipy que permitieron resolver las ecuaciones diferenciales

del modelo. Luego de haber ingresado las condiciones iniciales de la reacción se procedió a graficar los perfiles de concentración tanto de los reactivos como de los productos. A partir de estos resultados se escogió el tiempo de residencia que permitía una mayor conversión de los FAME.

El volumen del reactor se calculó mediante la ecuación (2.5) usando el tiempo de residencia (τ) ya definido y el flujo volumétrico (v_0) se estableció de tal forma que el volumen sea muy grande y a su vez esté dentro del límite operacional de la bomba de jeringa. Además, la longitud del lecho empacado se determinó con la ecuación (2.6) teniendo en consideración el diámetro interior (D_{int}) de la tubería PVC utilizada el cual era de 4 mm debido a que encajaba correctamente con las conexiones de las jeringas.

$$V = v_0 * \tau \quad (2.5)$$

$$L = \frac{4 * V}{\pi * D_{int}^2} \quad (2.6)$$

$$m_{cat} = C_{cat} * V * PM_{cat} \quad (2.7)$$

Es importante mencionar que la longitud calculada solo representó el volumen de reacción (masa del catalizador) y se adicionaron 10 cm de tubería antes y después del lecho para favorecer el calentamiento de los reactivos, su mezcla y la descarga de los productos.

Finalmente, los flujos máxicos a los que tuvieron que ingresar los reactivos se fijaron mediante factores de conversión a partir de las concentraciones molares, la relación aceite: metanol y las propiedades físicas respectivas.

2.5. Análisis económico

El análisis económico se realizó utilizando la herramienta computacional Excel, en este solo se consideraron los costos operativos relacionados con la producción de biodiésel empleando una reacción de transesterificación de aceite residual con catalizador sintetizado

a partir de cáscaras de huevo en un reactor de flujo continuo e intermitente con los parámetros de diseño previamente establecidos.

Los costos que se tuvieron en cuenta fueron los de consumo de luz eléctrica de todos los equipos involucrados, agua de proceso y el metanol cuyo precio se consideró de 0.33 \$/kg en base a cotizaciones. Por otro lado, los ingresos fueron dados por el precio de venta del biodiesel y el glicerol que según el mercado actual son de 3.56 \$/gal y 0.63 \$/kg respectivamente.

Así mismo, se calculó la tasa interna de retorno (TIR), el valor actual neto (VAN) el tiempo para recuperar la inversión (Pay-back), y un flujo de caja teniendo en cuenta un período de ejecución de 10 años del proyecto propuesto con la finalidad de conocer que tan rentable es la propuesta considerando las dos configuraciones de sistema antes mencionados.

Capítulo 3

3. Resultados y análisis

3.1. Caracterización del catalizador

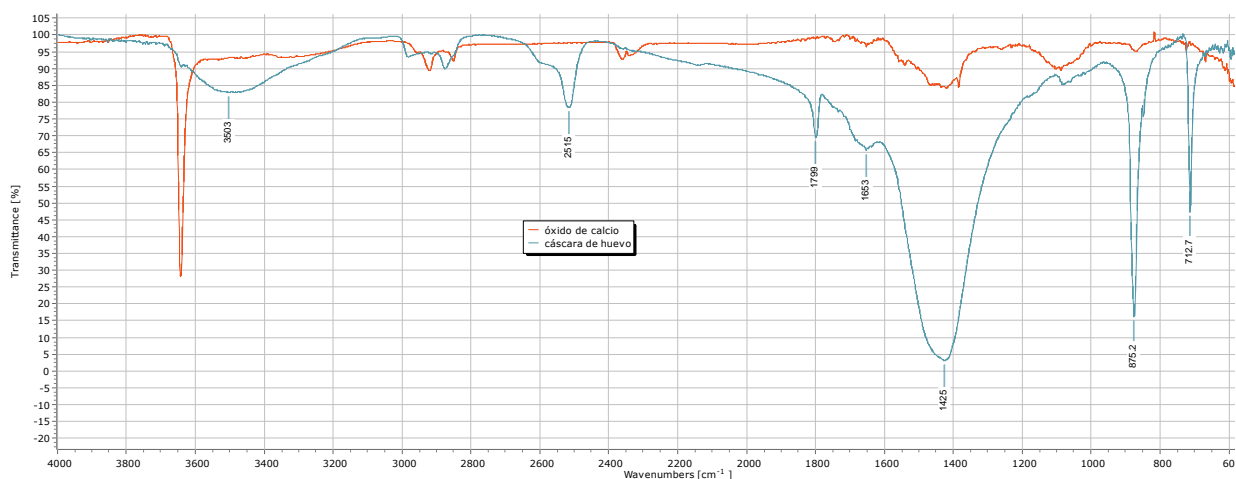
Se realizó una caracterización por FTIR para la cáscara de huevo sin calcinar y para la cáscara calcinada. La figura 3.1, contiene el espectro de ambas sustancias y permite identificar los cambios más relevantes posterior a la calcinación.

La curva azul pertenece a la cáscara de huevo y se puede observar un pico pronunciado en el número de onda 1425 cm^{-1} la cual corresponde al estiramiento asimétrico de los carbonatos (CO_3^{-2}); así mismo se observa otro pico en 875.2 cm^{-1} el cual se debe a la vibración del CO_3^{-2} .

Por otro lado, la curva roja corresponde a la cáscara de huevo calcinada en la cual se puede observar que los picos correspondientes al carbonato se trasladan a los números de onda 1419 cm^{-1} y 1088 cm^{-1} , lo cual se debe a la disminución del grupo funcional carbonato. De este espectro el pico más significativo se encuentra a 3643 cm^{-1} el cual se debe a la presencia del grupo (OH^-) por la existencia de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Esta última sustancia es la que permite afirmar que efectivamente se logró sintetizar el óxido de calcio, pero debido a una mala manipulación este adquirió humedad provocando que el CaO que se había logrado sintetizar se hidratara y se convirtiera en $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Cabe recalcar, que esta hidratación del óxido de calcio no genera un mayor inconveniente ya que al ser reversible se puede corregir llevándolo a la mufla por 2 horas a 800°C .

Figura 3-1. Espectro FTIR de cáscaras de huevo crudas y calcinadas (óxido de calcio)



Nota. Obtenido a partir de ensayos en el LAQUINS

3.2. Diseño experimental

Como se puede apreciar en la tabla 3.1, se realizaron 9 pruebas experimentales en un reactor de flujo intermitente con el fin de obtener las condiciones bajo las que la reacción logra su máximo rendimiento previo a la conceptualización del reactor de flujo pistón.

La reacción de transesterificación necesita un exceso de metanol para que esta ocurra con éxito, por tal razón durante las diferentes pruebas se logró identificar que la relación molar aceite: metanol que más favorecía a la reacción fue de 1:9. La relación molar 1:4 demostró no ser suficiente para favorecer con la reacción a pesar de que se cumplía con tener el alcohol en exceso.

Por otro lado, con la relación molar 1:12 a pesar de haber presentado buenos resultados cualitativos se incrementaba el riesgo de favorecer la reacción inversa de transesterificación afectando directamente al rendimiento del proceso, incluso se dificultaba la recuperación del metanol no reaccionante que dejaba trazas en el biodiésel provocando que durante los lavados del biodiésel se genere espuma por la reacción de saponificación que se propiciaba.

En cuanto a la concentración másica del catalizador se identificó que la reacción funcionaba correctamente con un 3% w/w de óxido de calcio, mientras que el 1% w/w demostró no ser suficiente para cambios notorios en los reactivos. Las pruebas realizadas con 5% w/w, contrario a lo que se esperaba, no demostraron mejores resultados de aquellas ejecutadas con el 3%w/w incluso se evidenció experimentalmente que a mayor concentración de catalizador el subproducto de la reacción (glicerol) se adsorbía sobre la superficie catalítica y ocurría una pequeña lixiviación del catalizador dificultando lograr una correcta separación de la parte sólida.

En conjunto con los observados en las pruebas experimentales se determinó que las mejores condiciones de operación para la reacción de transesterificación en fase heterogénea son: relación molar 1:9 y concentración del catalizador al 3% w/w; pues con estas variables se logró un rendimiento másico del 74.15%.

Tabla 3.1. Resultados del diseño experimental

N° Prueba	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	Relación molar aceite: metanol	Concentración del catalizador (% $\frac{w_{catalizador}}{w_{aceite}}$)	Rendimiento (%)
1	60	120	1:4	1	51.59
2	60	120	1:9	1	60.35
3	60	120	1:12	1	46.57
4	60	120	1:4	3	63.12
5	60	120	1:9	3	74.15
6	60	120	1:12	3	49.74
7	60	120	1:4	5	55.38
8	60	120	1:9	5	67.41
9	60	120	1:12	5	42.49

Como una forma de corroborar la efectividad del biodiésel como combustible se determinó por duplicado la densidad y el poder calorífico de muestras sintetizadas con las condiciones que dieron el mejor rendimiento.

En la tabla 3.2, se puede apreciar que la muestra 1 obtuvo un valor de poder calorífico de 33.99 MJ/m³ y una densidad de 0.8625 g/mL, valores que según la ASTM D6751 y la INEN 2482 se encuentran dentro del rango esperado para estas propiedades. Por otro lado, la muestra 2 obtuvo un poder calorífico más bajo en comparación a la muestra 1 y su densidad (0.8155 g/mL) se encuentra por debajo de la norma, además de que esta generó más hollín por una combustión incompleta.

Esto pudo haber ocurrido por la presencia de compuestos con cadenas largas de carbono y demás impurezas que pudieron haber quedado de la etapa de separación y purificación. Por lo tanto, estas dos últimas etapas pueden ser determinantes en la calidad del combustible producido.

Además, se destaca que el poder calorífico del biocombustible sintetizado no está tan alejado del diésel obtenido por combustibles fósiles (37.64 MJ/m³), por lo que, desde el punto de vista energético, el calor emitido por volumen es muy si se produjera una reacción de combustión, siendo muy beneficioso en el caso de usarlo en un motor o caldera.

Tabla 3.2. *Propiedades del biodiésel obtenidas en el laboratorio*

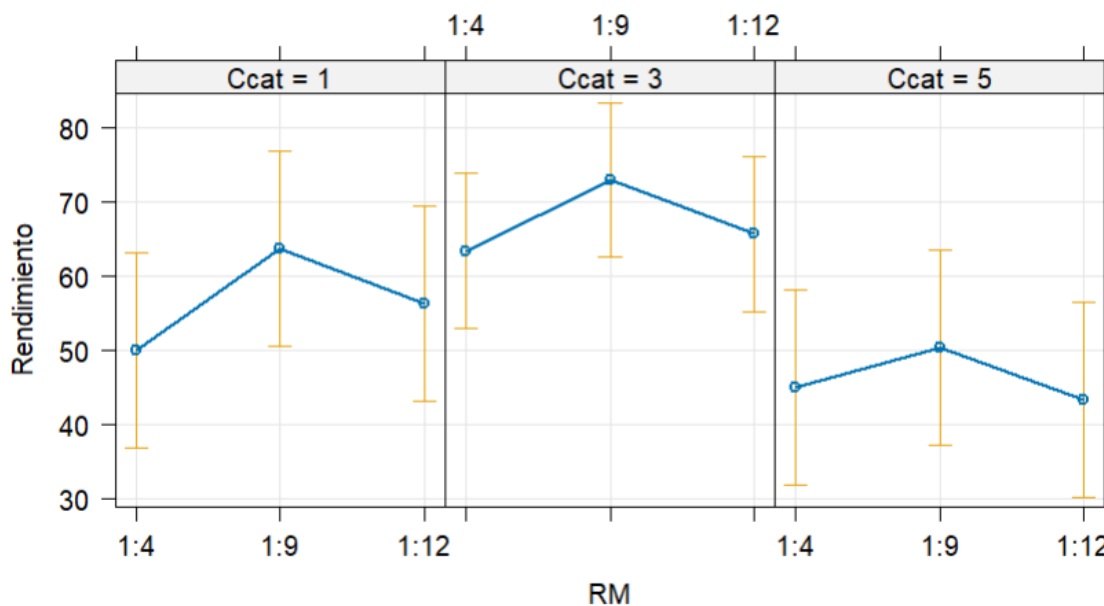
Propiedad	Muestra 1	Muestra 2	Referencia	Valor esperado
Densidad (g/mL)	0.8625	0.8155	INEN 2482	0.860-0.900
Poder calorífico (MJ/m³)	33.99	30.46	ASTM D6751	≥ 33.19

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con los resultados del diseño experimental para conocer la influencia de la relación molar y la concentración del catalizador sobre el rendimiento de la reacción.

En la tabla B.2 del apéndice B se muestran los resultados de dicho análisis. Dado que el valor de p es menor a 0.05 tanto en el factor lineal y cuadrático de la variable concentración del catalizador, se puede afirmar que existe un efecto significativo en la interacción de estas variables sobre el rendimiento.

Al contrario de lo observado en la experimentación, donde conforme se aumentaba la relación molar también variaba el rendimiento, el valor p de estas variables fueron mayores 0.05 por lo que estadísticamente no se puede hablar de efectos significativos sobre la variable dependiente. Lo mismo sucede con la variable de interacción entre los factores ya mencionados.

Figura 3-2. Efecto predictivo de la relación molar aceite: metanol sobre el rendimiento de la reacción

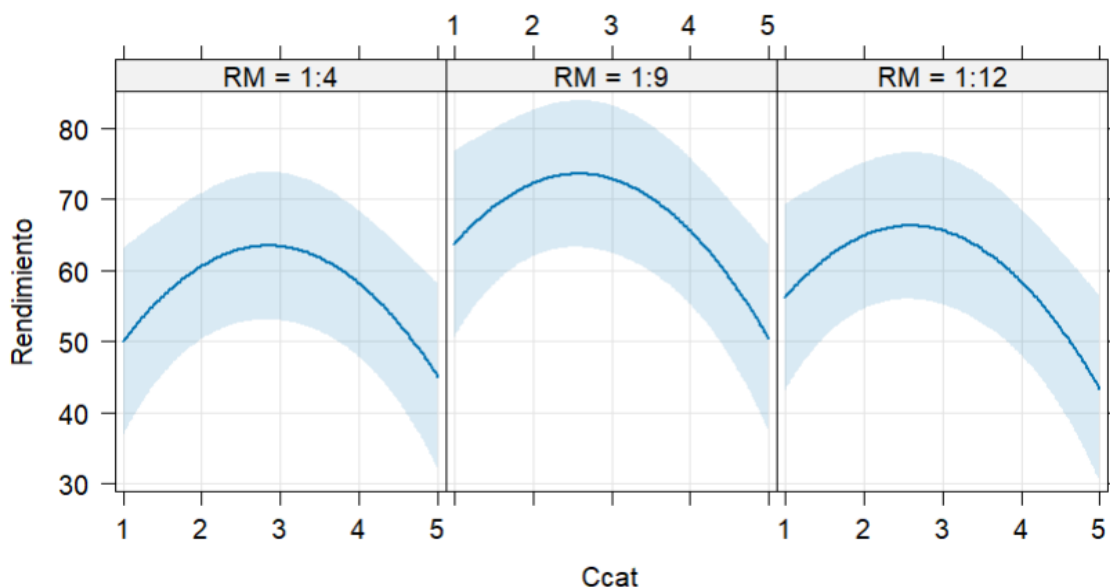


En la figura 3.2 y 3.3 se presentan los gráficos de efectos predictivos para cada factor. Se evidencia como un incremento en la relación molar y la concentración del catalizador no siempre va acompañado de un incremento en el rendimiento. Por el

contrario, estos alcanzan un máximo y conforme aumentan los valores se empieza a notar un efecto negativo.

La aceptabilidad del ANOVA y sus resultados fue comprobado con la prueba de Shapiro Wilks y la de Bartlett validando así los supuestos de distribución normal de residuales y homogeneidad de varianzas.

Figura 3-3. Efecto predictivo de la concentración del catalizador sobre el rendimiento de la reacción



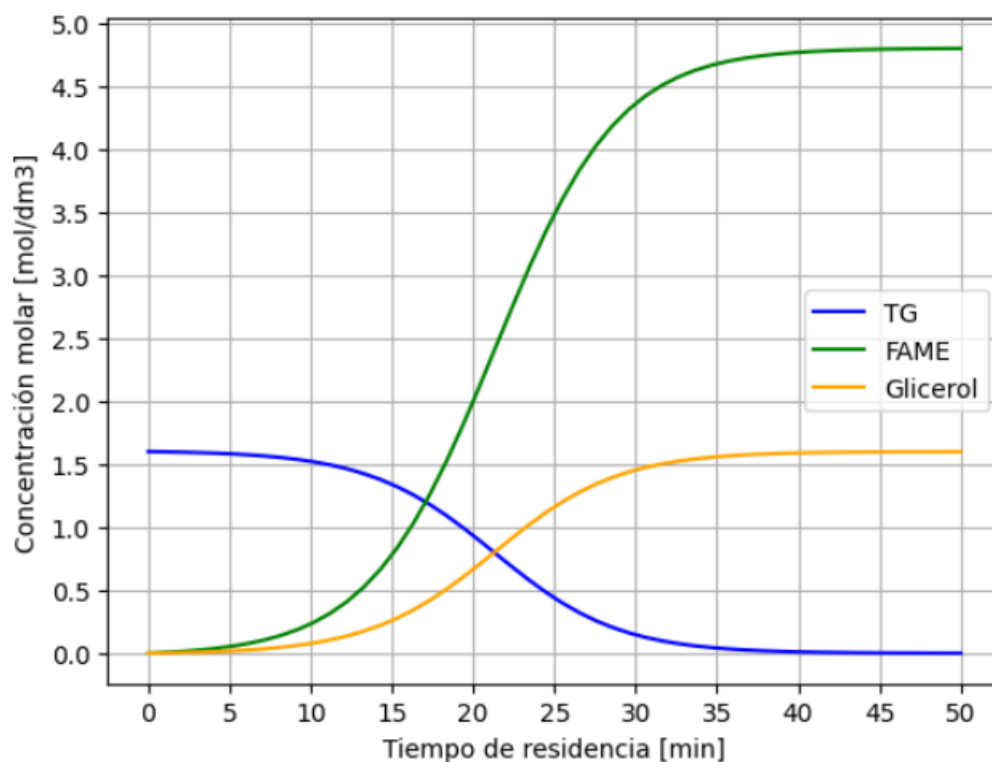
3.3. Diseño conceptual del reactor

Para elaborar el diseño, se consideró de un flujo volumétrico de trabajo que evite un excesivo tamaño del reactor y vaya de acuerdo con la capacidad de la bomba de jeringa que posee el laboratorio de cinética y termodinámica de ESPOL. Además, el diámetro del reactor viene dado por las dimensiones de las tuberías de PVC disponibles y que a su vez se ajusten a las conexiones.

En base a lo antes mencionado y en conjunto con las condiciones establecidas por el diseño experimental, se realizó una simulación en Python para conocer el cambio de la

concentración de los reactivos y productos conforme avanzaban dentro del reactor. Se decidió trabajar con el tiempo de residencia de 30 minutos, ya que en este punto se obtiene una conversión del 90% de FAME y tampoco se alarga demasiado la operación ni la longitud de la cama catalítica. En la tabla 3.3 se presenta un resumen de las dimensiones y condiciones de trabajo del reactor de lecho empacado obtenidos.

Figura 3-4. Perfil de concentración molar de la transesterificación de aceite de palma a 60 °C con RM 1:9 y 3 % CaO en un reactor tubular



El sistema que se puede usar para llevar a cabo la reacción usando el diseño conceptual ya propuesto constaría de una bomba de jeringa kdScientific Legato 210P con la que se configurará el caudal de trabajo, 2 jeringas que no sobrepasen una capacidad de 200 cc las cuales se conectarían mediante mangueras y una válvula de 3 vías correspondiente a un equipo de venoclisis, esta dará paso a la mezcla del aceite y el metanol.

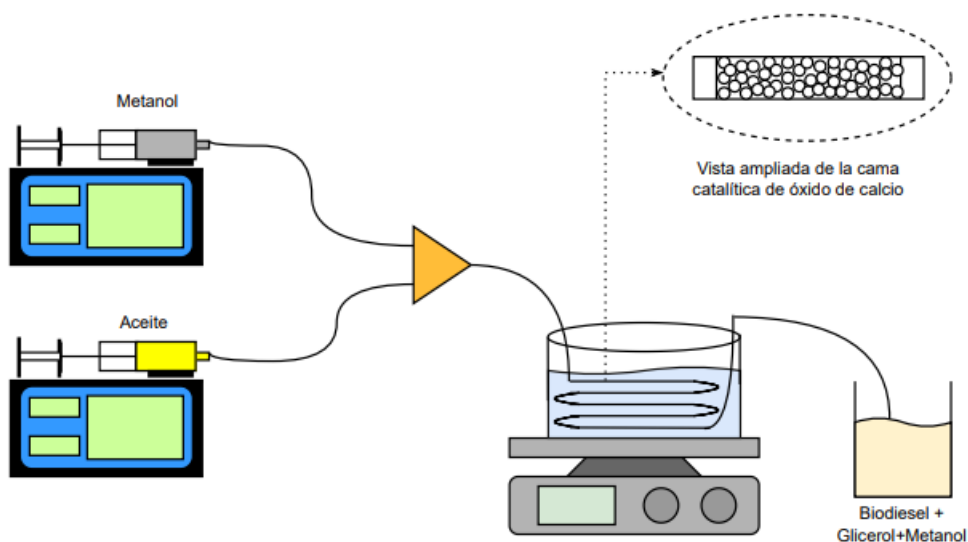
A la salida del punto de mezcla se usaría una tubería de PVC donde se depositaría la masa del catalizador para formar la cama catalítica, para evitar el arrastre de este por parte de los fluidos se usaría topos de gaza sin hilachas tanto en la entrada como en la salida del lecho empacado. La temperatura se mantendría constante al sumergir la tubería en un baño maría constituido por el calentamiento constante de agua en un crisol usando una plancha de calentamiento.

Por último, la mezcla de productos sería depositado en un vaso de precipitados para su posterior separación y tratamiento similar al establecido en la sección 2.3. En la figura 3.8 se puede visualizar el sistema ya mencionado.

Tabla 3.3. *Diseño conceptual del reactor de flujo pistón*

Temperatura (°C)	60
Relación Molar	1:9
Concentración de catalizador ($\% \frac{w_{\text{catalizador}}}{w_{\text{aceite}}}$)	3
Conversión (%)	90
Tiempo de residencia (min)	30
Flujo volumétrico (ml/min)	1
Flujo másico de aceite (g/min)	1.36
Flujo másico de metanol (g/min)	0.46
Volumen del Reactor (ml)	30
Diámetro interno del reactor (cm)	0.43
Longitud de la cama catalítica (m)	2.05

Figura 3-5. *Esquema del reactor de flujo pistón a escala laboratorio*



Con la finalidad de profundizar en la cinética de la reacción y conocer el efecto de ciertas condiciones sobre su rendimiento en el reactor de flujo continuo propuesto, se realizaron varias simulaciones para contrastar el cambio en la conversión de FAME con respecto a estas, así como el debido control en sus valores pueden ser determinantes para mantener un tiempo de residencia adecuado.

La gráfica 3.4 muestra la influencia de la temperatura sobre la conversión de los FAMES. Según está gráfica se puede identificar que la temperatura de la reacción repercute directamente sobre la conversión siendo muy notorio que a 60°C se logra una conversión teórica del 100% en un tiempo aproximado de 50 min usando una relación molar de 1:9 y una concentración de catalizador del 3 % w/w. Para comprender este comportamiento es importante analizar la fase de la reacción.

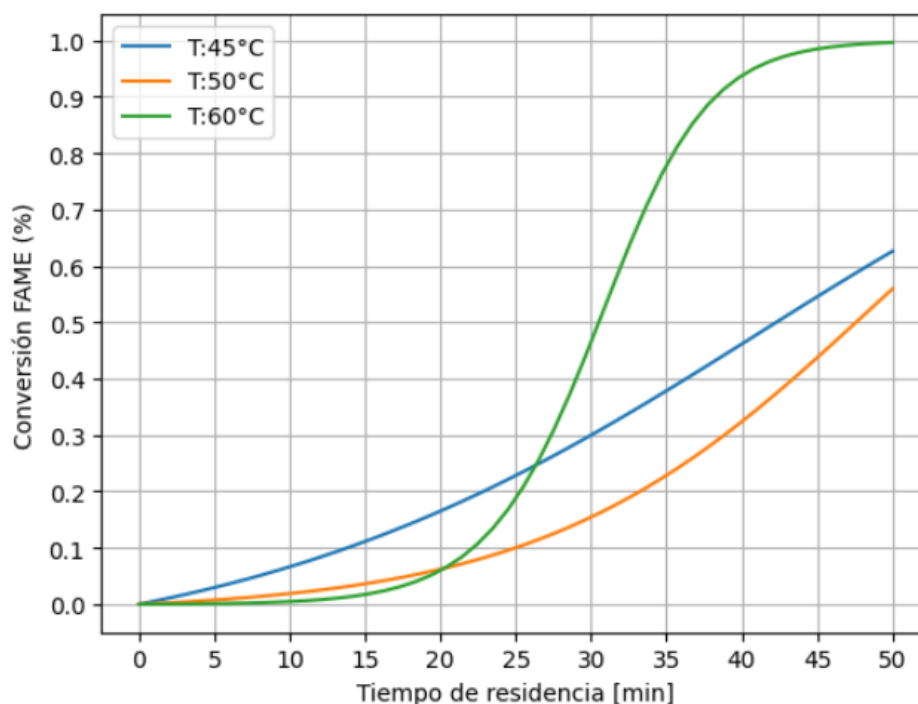
La transesterificación estudiada consiste un sistema heterogéneo de tres fases para el cual se necesita más energía para llevar a cabo la reacción en comparación con los sistemas homogéneos (Kostić et al., 2016), es decir, la reacción en fase heterogénea tiene

una energía de activación más alta. Esto se debe a que en fase heterogénea hay una resistencia a la transferencia de masa que no ocurre en la fase homogénea; este fenómeno se observa en la primera etapa de la reacción, donde no se observan cambios significativos en la conversión durante los primeros 30 minutos.

A nivel molecular, un incremento en la temperatura lleva a aumentar la energía cinética de las moléculas del sistema, y también aumenta la probabilidad de que existan moléculas con la misma o más energía que la de activación, logrando superar la barrera energética y ayudando a que la reacción pueda realizarse.

Por otro lado, es importante mencionar que el metanol y el aceite son sustancias que a temperatura ambiente presentan una baja miscibilidad, la cual se ve favorecida al aumentar la temperatura mejorando de esta manera el contacto entre las fases líquidas de la reacción y el desarrollo en de la reacción en general.

Figura 3-6. Conversión de FAME vs tiempo de residencia variando la temperatura

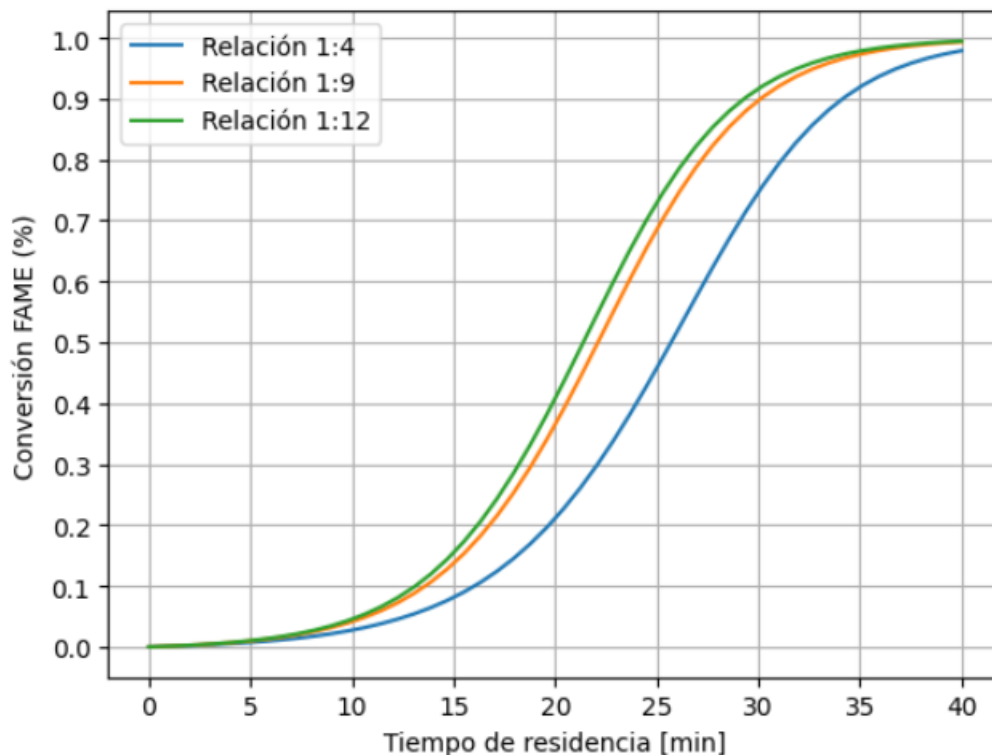


Estequiométricamente, para lograr que la reacción de transesterificación ocurra se necesita un exceso de metanol ya que por cada mol de triglicéridos se necesitan 3 moles de alcohol, es por eso por lo que a nivel experimental se trabajan con relaciones molares mayores a 1:3. Para estudiar la influencia de esta variable sobre la conversión se elaboró la gráfica 3.5.

Aunque las 3 curvas llegan al equilibrio, las relaciones molares 1:9 y 1:12 demoran menos tiempo en llegar a una conversión completa y tienen un comportamiento similar, mientras que para la relación molar 1:4 se necesita más tiempo para lograr esta conversión. En base a lo previamente mencionado, es correcto enunciar que a mayor relación molar aceite: metanol menor tiempo de reacción se requiere para lograr una conversión del 100%.

En este punto, hay que tener en cuenta que a mayor relación molar más cantidad de reactivo va a ser necesaria y más cantidad de metanol no reaccionante va a quedar al final de la reacción. Esto repercute directamente en los costos de operación y de producción ya que mientras más metanol residual quede, más difícil es extraerlo en la etapa de separación, es por esto que a pesar de que con la RM 1:12 se alcanza una conversión completa en menos tiempo, la RM 1:9 es la más conveniente para la reacción de transesterificación en fase heterogénea ya que los resultados obtenidos no son muy distantes a los que se obtendrían con la RM 1:12.

Figura 3-7. Conversión de FAME vs tiempo de residencia variando la relación molar aceite: metanol



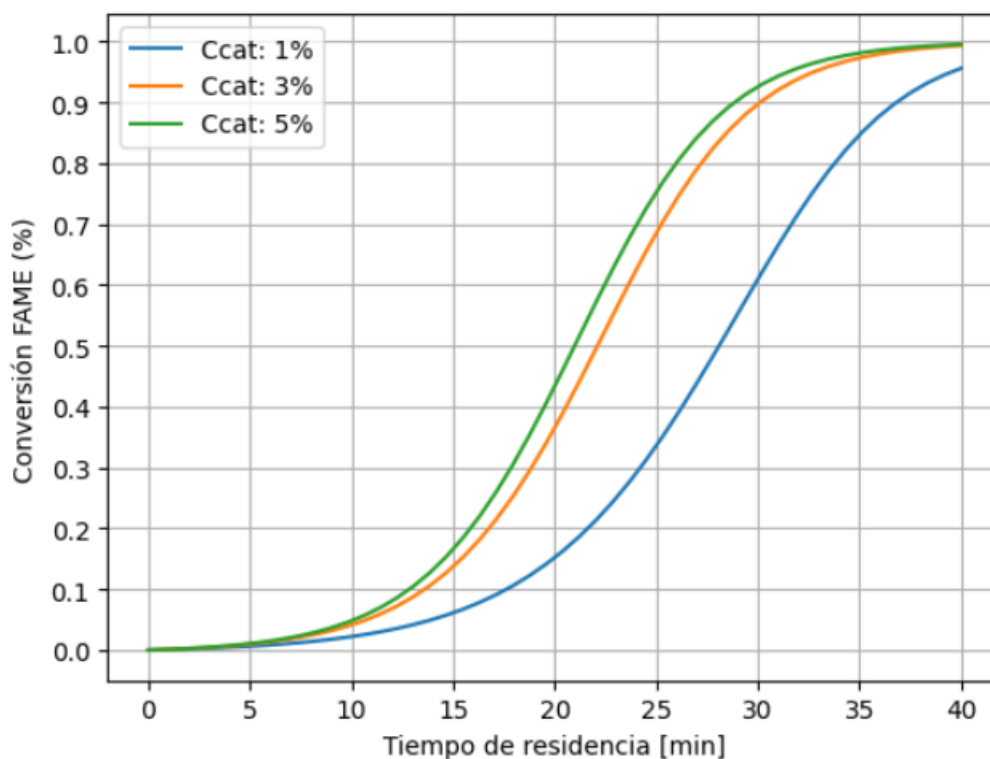
Al trabajar con reacciones en fase heterogénea hay que tomar en cuenta que el paso determinante de la reacción puede ser controlado por la difusión o cuando la reacción ocurre de manera casi instantánea puede ser controlada por la reacción.

En este caso, según el comportamiento de las curvas presentes en la gráfica 3.6, se evidencia que la etapa de difusión de los triglicéridos controla el proceso sobre los sitios activos en el catalizador, ya que en las etapas iniciales de la reacción no hay una conversión significativa por la resistencia a la transferencia de masa.

A nivel de laboratorio, se logró confirmar que efectivamente existía esta resistencia ya que en las primeras reacciones realizadas no se observaba que la reacción estuviera ocurriendo, pero cuando se activó el catalizador sólido con el metanol se mejoró y propició el contacto entre las fases permitiendo que la reacción pueda llevarse a cabo.

En la gráfica 3.6 también se puede evidenciar que con concentraciones másicas de catalizador de 3 y 5% w/w se obtienen resultados muy similares por lo que, con el fin de tener un consumo medido de los reactivos se determinó que una concentración del 3% w/w es lo ideal para llevar a cabo este proceso.

Figura 3-8. Conversión de FAME vs tiempo de residencia variando la concentración del catalizador



3.4. Análisis económico

Para realizar el análisis de la rentabilidad del proceso, se consideró una capacidad de procesamiento de 250 ml de aceite por cada corrida experimental, así mismo se considera un tiempo de trabajo de 8 horas por día teniendo en cuenta una relación molar aceite: metanol de 1:9 y concentración del catalizador al 3% con respecto a la masa del aceite. En el apéndice C se detallan los costos que se tomaron en cuenta, así como los ingresos por la venta de biodiésel y glicerina.

Se tomó en cuenta la factibilidad económica del proyecto tanto en condiciones intermitentes como de flujo continuo. Se determinó que cuando se emplea un reactor por lotes, el proyecto tiene un valor actual neto negativo y que incluso se pierde dinero conforme pasan los años, como se puede ver en la figura 3.8, lo que lo hace no rentable.

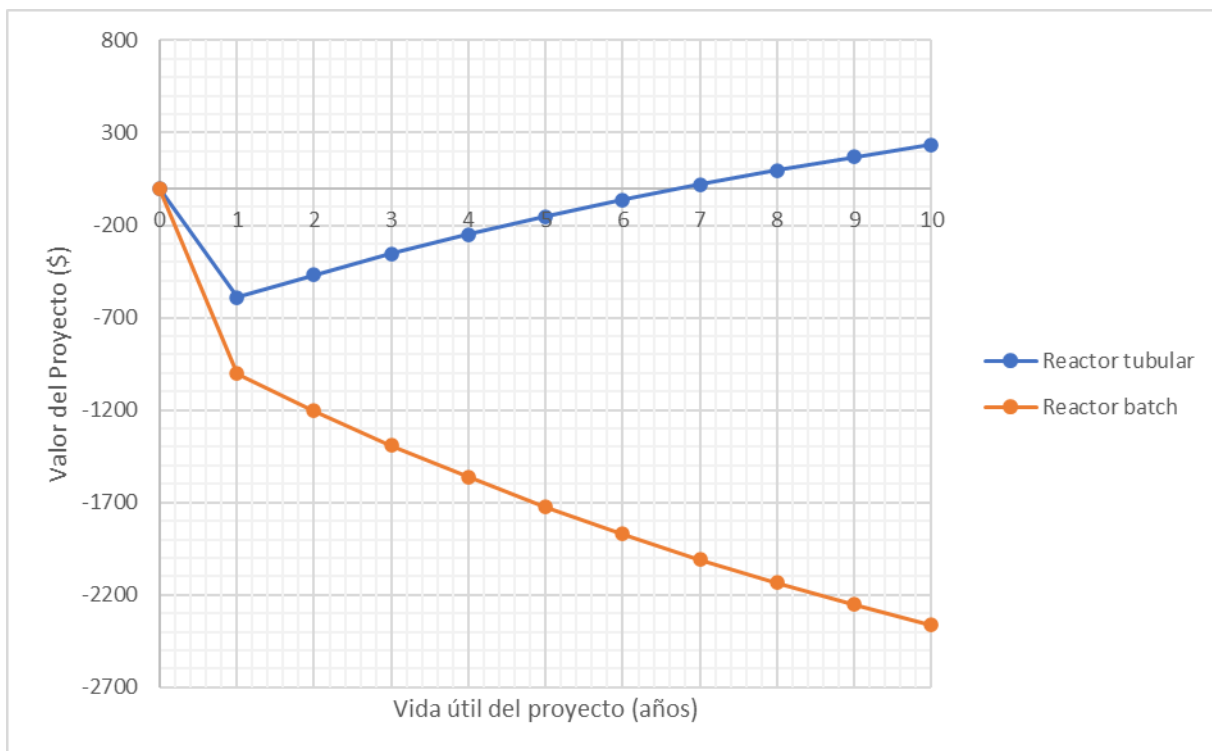
En cambio, cuando el reactor es de flujo continuo se obtiene un valor neto positivo y una tasa interna de retorno un poco más del doble que la tasa de descuento del 8 % establecida en los cálculos de flujo de caja, lo que lo convierte en un proyecto rentable que generaría ganancias al final de su séptimo año de funcionamiento.

Tabla 3.4 *Resultados del análisis económico del proyecto*

	Intermitente	Flujo continuo
VAN (\$)	-2362.36	235.67
TIR (%)	-	17
Pay-back	-	6 años y 10 meses

Por otro lado, al realizar una comparación con lo reportado por Piza & Beltrán (2022), proyecto donde se trabajó con catálisis homogénea, se nota una reducción de costo por compra de materia prima del 59.7% bajo condiciones similares, no obstante, su valor actual neto es 7 veces mayor que el presentado en este estudio.

Esto se debe a la diferencia en la tasa de producción de biodiésel, 0.27 kg/h versus 0.50 kg/h para catálisis heterogénea y homogénea respectivamente, causado por un mayor tiempo de reacción por la limitación de transferencia de masa existente explicada en secciones anteriores. Por lo que, una vez superado esto, se espera que el proyecto se vuelva aún más rentable.

Figura 3-9. Diagrama de flujo de caja del proyecto

Capítulo 4

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones

- A partir de la simulación realizada en el lenguaje de programación Python, se logró diseñar conceptualmente un reactor de flujo de pistón para una reacción de transesterificación de aceite residual y un catalizador sintetizado a partir de cáscaras de huevo con altos rendimientos. También se consiguió esquematizar el sistema propuesto, que puede aplicarse a escala laboratorio utilizando las condiciones establecidas en el proyecto.
- Las pruebas en condiciones batch, permitieron establecer que las mejores condiciones para la transesterificación en fase heterogénea son RM 1:9 y concentración catalítica del 3%w/w ya que con ellas se obtuvo un rendimiento del 74.15%. El valor máximo de esa variable es al 3%w/w, antes de que el rendimiento de la reacción empiece a descender.
- Los parámetros determinados para el diseño conceptual del reactor de flujo pistón fueron: cama catalítica 2.05 m, tiempo de reacción 30 min y un volumen de reactor de 30 mL, bajo estas condiciones se obtenía una conversión del 90% en el código de Python. El diámetro del reactor corresponde al valor real de la manguera de PVC que se usó para las pruebas inicial, mientras que los flujos se determinaron en función a las capacidades de la bomba de jeringa disponible en el laboratorio de Cinética y Termodinámica.
- Mediante el análisis económico, se determinó que el proyecto es rentable con un valor actual neto de \$ 235.67 y una tasa interna de retorno del 17 %, donde se puede destacar la disminución del 59.7% al costo por materia prima comparado a un proceso de

producción de escala similar utilizando catalizadores homogéneos, pero con una tasa de producción de biodiesel menor debido al tiempo de reacción mayor.

- La cáscara de huevo demostró ser un catalizador efectivo para esta reacción, ya que una vez mejorada la transferencia de masa mediante la agitación y mezcla del CaO con el metanol se logró sintetizar biodiésel. Esto puede ser una motivación para buscar aplicaciones industriales a otros desechos que tengan alto contenido de minerales contribuyendo al cumplimiento de la agenda 2030 de las Naciones Unidas.
- Mediante un ANOVA se encontró que la única variable, de las analizadas en el diseño experimental, que tiene un efecto significativo hacia el rendimiento de la reacción es la concentración del catalizador con un intervalo de confianza mayor al 95%.

4.2. Recomendaciones

- Con el fin de mejorar y facilitar la separación de los reactivos una vez culminada la reacción, sería recomendable ahondar acerca de la influencia del tamaño de partícula del catalizador ya que esta manera se evitaría la lixiviación de este.
- La resistencia a la transferencia de masa en la etapa inicial es una limitación del proceso, por eso se recomienda investigar alternativas para reducir o eliminar esta limitación logrando que se disminuyan los tiempos de operación como por ejemplo activar el óxido de calcio con metanol para obtener metóxido de calcio o incluso tratándolo con glicerol y usando metanol como solvente para generar el digliceróxido de calcio.

- El uso de soportes para el catalizador de óxido de calcio es un tema que se recomienda estudiar ya que de esta forma se puede favorecer la actividad, el área superficial y su vida útil.
- Dado que el catalizador estudiado era una sustancia sólida, se sugiere que para próximas investigaciones se evalúe la capacidad de reutilización de esta sustancia con el fin de mejorar la rentabilidad del proceso.
- Es recomendable realizar un análisis enfocado en el impacto ambiental de la reacción usando las condiciones especificadas en este proyecto y compararlo cuando se usa catálisis homogénea mediante indicadores como la huella de carbono con la finalidad de conocer cuantitativamente que tan sostenible es el proceso.
- Se recomienda estudiar el grado de conversión de FAME en la reacción cuando se utiliza etanol como reactivo en exceso ya que esta sustancia es producida a nivel nacional por varias empresas a partir de biomasa (bagazo de caña de azúcar) lo que permitiría que el proceso estudiado sea aún más eco amigable.

Referencias

- Alcívar Espinoza, K., & Risco Bravo, A. (2022). *ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas*. Escuela Superior Politécnica de Litoral.
- Awogbemi, O., Kallon, D. V. Von, & Aigbodion, V. S. (2021). Trends in the development and utilization of agricultural wastes as heterogeneous catalyst for biodiesel production. En *Journal of the Energy Institute* (Vol. 98, pp. 244–258). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.06.017>
- Boey, P. L., Maniam, G. P., & Hamid, S. A. (2011). Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 168, Número 1, pp. 15–22). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.009>
- Carlucci, C. (2022). An Overview on the Production of Biodiesel Enabled by Continuous Flow Methodologies. *Catalysts*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/catal12070717>
- Coello Guevara, J., & Castro Pareja, P. (2008, julio). *Biocombustibles, agua y agricultura en los andes*. 117–132. http://www.revistasbolivianas.ciencia.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1995-10782008000200008&lng=en&nrm=iso
- Fernández Bao, S. (2020). *Diseño de experimentos: Diseño factorial*. Universidad Politécnica de Cataluña.
- Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta). Pearson.
- Goli, J., & Sahu, O. (2018). Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. *Renewable Energy*, 128, 142–154. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.05.048>
- Kostić, M. D., Bazargan, A., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., & McKay, G. (2016). Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar. *Fuel*, 163, 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.042>
- Miladinović, M. R., Krstić, J. B., Tasić, M. B., Stamenković, O. S., & Veljković, V. B. (2014). A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(9), 1740–1752. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.023>
- Mishra, V. K., & Goswami, R. (2018). A review of production, properties and advantages of biodiesel. *Biofuels*, 9(2), 273–289. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>
- National Center for Biotechnology Information. (2024a). *PubChem Compound Summary for CID 887, Methanol*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methanol>
- National Center for Biotechnology Information. (2024b). *PubChem Compound Summary for CID 14778, Calcium oxide*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14778>

- Nolasco, C., Yepez, M., Bayardo, I., Cevallos, B., Paul Hernández, E., Fernado, R., & Paredes, R. R. (2018). Caracterización y Análisis Comparativo de Biodiésel a Base de Higuierilla B10, Respecto de Diésel Comercial de Alta Calidad Characterization and Comparative Analysis of Castor Oil Biodiesel B10 Relative to High Quality Comercial Diesel. *INNOVA Research Journal*, 3(7), 53–60.
- Organización de las Naciones Unidas. (2016). *La Agenda para el Desarrollo Sostenible*.
- Piza, A., & Beltrán, K. (2022). *Diseño e Implementación de un reactor de procesamiento continuo para la intensificación del proceso de producción de biodiesel a partir de aceite residual*. ESPOL.
- Serrano, D. (2022, julio 25). *Este es el precio real del diésel y las gasolinas - El comercio*. <https://www.elcomercio.com/actualidad/negocios/este-es-precio-real-del-diesel-gasolinas.html>
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Inda, C. S., Sharma, S., Sharma, P. K., & Jhalani, A. (2021). A comprehensive review of biodiesel production from waste cooking oil and its use as fuel in compression ignition engines: 3rd generation cleaner feedstock. En *Journal of Cleaner Production* (Vol. 307). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127299>
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., Kumar Sharma, P., & Jhalani, A. (2020). A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. En *Fuel* (Vol. 262). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>
- Solano, A., & Ricky, N. (2012). *Proyecto de factibilidad para la implementación y puesta en marcha de una planta procesadora de biodiesel*. Universidad de Guayaquil.
- Syakirah Talha, N., & Sulaiman, S. (2016). *OVERVIEW OF CATALYSTS IN BIODIESEL PRODUCTION*. 11(1). www.arpnjournals.com
- Thangaraj, B., Solomon, P. R., Muniyandi, B., Ranganathan, S., & Lin, L. (2019). Catalysis in biodiesel production - A review. En *Clean Energy* (Vol. 3, Número 1, pp. 2–23). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/ce/zky020>
- ul Haq Ayesha Akram, A. N. X. Z. S. Z. A. Y. X., & Rafatullah, M. (2021). Comparative analysis of various waste cooking oils for esterification and transesterification processes to produce biodiesel. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 14(3), 462–473. <https://doi.org/10.1080/17518253.2021.1941305>
- University of Costa Rica. (s/f). *Derivados del petróleo*. Recuperado el 9 de noviembre de 2023, de <https://www2.eie.ucr.ac.cr/~jromero/sitio-TCU-oficial/boletines/grupo03/numero-8/numero-8.html>
- U.S Department of Energy. (2009, marzo). *Biodiésel*.
- Wade, L. (2011). Derivados de ácidos carboxílicos. En *Química orgánica* (Séptima, Vol. 2, pp. 1005–1006).

Apéndices

Apéndice A: Propiedades fisicoquímicas de los compuestos

Tabla A.1. *Propiedades fisicoquímicas del aceite de palma usado*

Parámetro	Valor
Densidad (kg/m³)	891.7
Peso molecular (g/mol)	847.3
Viscosidad dinámica a 40 °C (cPs)	42.61
Conductividad térmica a 60 °C (W/m*K)	0.1765
Índice de acidez (mg KOH/g aceite)	2.47

Nota. Tomado de Alcívar Espinoza & Risco Bravo (2022)

Tabla A.2. *Propiedades fisicoquímicas del metanol*

Parámetro	Valor
Densidad (kg/m³)	792
Peso molecular (g/mol)	32.04
Viscosidad dinámica a 40 °C (cPs)	3.345x10 ⁻⁴
Conductividad térmica a 60 °C (W/m*K)	0.01904

Nota. Tomado de Alcívar Espinoza & Risco Bravo (2022) y (National Center for Biotechnology Information, 2024a)

Tabla A.3. *Propiedades fisicoquímicas del óxido de calcio*

Parámetro	Valor
Densidad (g/cm³)	3.3
Peso molecular (g/mol)	56.08

Nota. Tomado de (National Center for Biotechnology Information, 2024b)

Apéndice B: Análisis de varianza del diseño experimental

Tabla B.1. *Resultados de la validación de supuestos del ANOVA*

Supuestos	Valor - p
Normalidad de los residuos (Test de Shapiro-Wilk)	0.1204
Homocedasticidad (Test de Bartlett)	0.7262

Nota. Obtenido a partir del software Rstudio

Tabla B.2. Resultados del ANOVA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Valor - F	Pr (>F)
Ccat²	1	500.65	47.8915	0.02025*
RM	2	147.81	7.0696	0.12392
Ccat	1	382.51	36.5907	0.02626*
RM:Ccat	2	22.01	1.0528	0.48715
Residuales	2	20.91	-	-

Nota. Obtenido a partir del software Rstudio

Apéndice C: Análisis económico y flujo de caja del proyecto

Tabla C.1. Costo de materiales para la construcción de un reactor batch y tubular a escala laboratorio

Equipo/Material	Costo unitario (\$/unit)	Cantidad	Costo final reactor Batch (\$)	Costo final en reactor tubular (\$)
Plancha calefactora con agitación Biovepeak MGS-7S&HPT550	732.48	1	732.48	732.48
Cristalizador 150x75 mm Lab Glass	31.08	1	31.08	31.08
Condensador Recto	28.6	1	28.6	-
SopORTE universal	12	1	12	12
Pinza de soporte universal	14.8	1	14.8	-
Balón de ebullición de 3 bocas 250 ml	67.56	1	67.56	-
Tapón de caucho #4	3.25	1	3.25	-
Tubos de ensayo de 50 ml	0.4914	50	24.57	24.57
Embudo de decantación de 250 ml Lab Glass	23.38	1	23.38	23.38
Termómetro de mercurio Eisco -10 a 110 °C	7.32	1	7.32	7.32
Cápsula de porcelana de 150 ml	3.57	5	17.85	17.85
Jeringas de 200 cc	16.8	2	-	33.6
Manguera de 4.3 mm DI de PVC	0.85	5	-	4.25
Equipo de venoclisis Impromedica	0.6	2	-	1.2
Válvula de 3 vías de venoclisis	0.75	1	-	0.75
Costo total por año (\$)			962.89	888.48

Tabla C.2. Costos por materia prima para un reactor batch y tubular

Materia prima	Parámetro	Valor para reactor batch	Valor para reactor tubular
Metanol	Flujo (kg/h)	0.026	0.102
	Precio (\$/kg)	0.33	0.33
	Costo total por año (\$)	16.16	64.63

Tabla C.3. Costos por servicios en la operación de un reactor batch y tubular

Servicios	Parámetro	Valor para ambos reactores
Agua fresca	Flujo utilizado (m ³ /h)	0.024
	Precio (\$/m ³)	0.83
	Costo final (\$)	38.25
Electricidad	Consumo Anual (kWh)	3685.68
	Precio (\$/kWh)	0.09
	Costo final (\$)	331.71
Costo total por año (\$)		369.96

Tabla C.4. Ingreso neto por la venta de productos obtenidos en un reactor batch y tubular

Productos	Parámetro	Valor para un reactor batch	Valor para un reactor tubular
Biodiésel	Producción (kg/h)	0.055	0.28
	Precio de venta (\$/gal)	3.56	3.56
	Remuneración final (\$)	116.48	584.87
Glicerina	Producción (kg/h)	0.002	0.01
	Precio de venta (\$/kg)	0.63	0.63
	Remuneración final (\$)	2.44	12.23
Remuneración final por año (\$)		118.92	597.10

Tabla C.5. *Flujo de caja para un proceso con reactor batch*

Año	Inversión (\$)	Ingresos (\$)	Costos (\$)	NDCF (\$)	DCF (\$)	DCCF (\$)
0	0	0	0	0	0	0
1	962.89	118.92	1349.01	-1082.48	-1002.30	-1002.30
2	0	118.92	386.12	-235.14	-201.59	-1203.89
3	0	118.92	386.12	-235.14	-186.66	-1390.55
4	0	118.92	386.12	-235.14	-172.83	-1563.38
5	0	118.92	386.12	-235.14	-160.03	-1723.41
6	0	118.92	386.12	-235.14	-148.18	-1871.58
7	0	118.92	386.12	-235.14	-137.20	-2008.78
8	0	118.92	386.12	-235.14	-127.04	-2135.82
9	0	118.92	386.12	-235.14	-117.63	-2253.45
10	0	118.92	386.12	-235.14	-108.91	-2362.36

Tabla C.6. *Flujo de caja para un proceso con reactor tubular*

Año	Inversión (\$)	Ingresos (\$)	Costos (\$)	NDCF (\$)	DCF (\$)	DCCF (\$)
0	0	0	0	0	0	0
1	888.48	597.10	1323.07	-638.85	-591.53	-591.53
2	0	597.10	434.59	143.01	122.61	-468.92
3	0	597.10	434.59	143.01	113.53	-355.39
4	0	597.10	434.59	143.01	105.12	-250.27
5	0	597.10	434.59	143.01	97.33	-152.94
6	0	597.10	434.59	143.01	90.12	-62.82
7	0	597.10	434.59	143.01	83.45	20.63
8	0	597.10	434.59	143.01	77.26	97.89
9	0	597.10	434.59	143.01	71.54	169.43
10	0	597.10	434.59	143.01	66.24	235.67

Apéndice D: Evidencia de la experimentación

Figura D-1 Productos de las reacciones posterior a la separación. **a)** RM 1:4, catalizador al 3%w/w. **b)** RM 1:9, catalizador al 3%w/w. **c)** RM 1:12, catalizador al 3% w/w

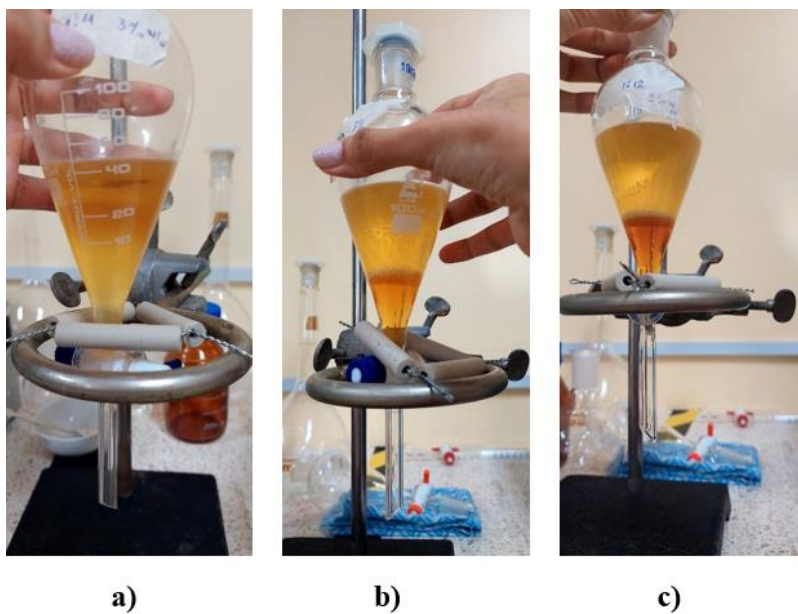


Figura D-2 Resultado de la separación por centrifugación



Figura D-3 Adsorción del glicerol sobre la superficie catalítica



Figura D-4 Lavado del biodiésel

